creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

하이솔리드 에폭시 도료의 경화제 종류에 따른 방청성 비교 시험 연구

2009년 2월

부경대학교 산업 대학원

공업화학과

성 준 학

공학석사 학위논문

하이솔리드 에폭시 도료의 경화제 종류에 따른 방청성 비교 시험 연구

지도교수 박 진 환

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2009년 2월

부경대학교 산업 대학원

공업화학과

성 준 학

성준학의 공학석사 학위논문을 인준함.

2009년 2월

주　　심　공학박사　이 근 대 (인)

위　　원　공학박사　서 차 수 (인)

위　　원　공학박사　박 진 환 (인)

목 차

1. 서론 ····· 1

2. 이론적 배경 ····· 6

2.1 에폭시 수지 도료 이론 ····· 6

2.1.1 에폭시 수지의 경화 및 반응 메커니즘 ····· 6

2.1.2 에폭시 수지의 종류 및 특성 ····· 8

2.1.3 경화제의 종류 및 특성 ····· 11

2.1.4 반응성 희석제의 종류 및 특성 ····· 15

2.1.5 비반응성 희석제의 종류 및 특성 ····· 17

2.2 교류 임피던스에 대한 이론 ····· 18

2.2.1 교류 임피던스의 기초 ····· 18

2.2.2 도막내부의 임피던스 측정을 통한 물 흡수 거동 평가 ····· 21

3. 실험 ····· 23

3.1 시료 ····· 23

3.1.1 에폭시 수지 ····· 23

3.1.2 반응성 희석제 ····· 24

3.1.3 아민 경화제 ····· 25

3.1.4 첨가제 ····· 26

3.1.5 비반응성 희석제 ····· 27

3.2 실험 방법 ····· 28

3.2.1 도료의 제조 ····· 28

3.2.2 시험편 제작 ····· 30

3.2.3 Salt spray 실험 방법 ····· 31
3.2.4 전자 현미경 실험 방법 ····· 31
3.2.5 교류 임피던스 실험 방법 ····· 31
3.2.6 수분 흡수율 분석 방법 ····· 32
3.2.7 부착성 실험 방법 ····· 33
3.2.8 내충격성 실험 방법 ····· 34
3.2.9 도막 경도 실험 방법 ····· 35
4. 연구 결과 및 고찰 ····· 36
4.1 Salt spray 실험 결과 및 고찰 ····· 36
4.2 전자 현미경 실험 결과 및 고찰 ····· 39
4.3 교류 임피던스 실험 결과 및 고찰 ····· 40
4.4 수분 흡수율 분석 결과 및 고찰 ····· 47
4.5 부착성 실험 결과 및 고찰 ····· 48
4.6 내충격성 실험 결과 및 고찰 ····· 49
4.7 도막 경도 실험 방법 ····· 51
5. 총괄 결론 ····· 52
5.1 DEAPA의 평가 ····· 52
5.2 IPDA의 평가 ····· 53
5.3 MXDA의 평가 ····· 54
5.4 TMD의 평가 ····· 55
5.5 결론 ····· 56
참 고 문 헌 ····· 58

List of Figures

Fig. 1. Bisphenol A type Epoxy Resin. ····· 3
Fig. 2. Curing Mechanism of Polyaddition Reaction. ····· 7
Fig. 3. Current and voltage as a function of time. Note the time shift between them.. ····· 18
Fig. 4. Calculated impedance diagram(Nyquist plot) for degraded coated steel.(A), Equivalent circuit and calculated impedance diagram(Bode plot) for defraded coated steel.(B). ····· 19
Fig. 5. The key for interpretation of the impedance data. ····· 21
Fig. 6. The Chemical structure of DGEBA. ····· 23
Fig. 7. C13-15 linear Mono glycidyl ether Aliphatic alcohol. ····· 24
Fig. 8. Schematic of Type IV Self-Alignment Adhesion Tester. ····· 34
Fig. 9. The impedance test result of DEAPA by types of Eq. W. ····· 40
Fig. 10. The impedance test result of IPDA by types of Eq. W. ····· 41
Fig. 11. The impedance test result of MXDA by types of Eq. W. ····· 42
Fig. 12. The impedance test result of TMD by types of Eq. W. ····· 42
Fig. 13. The impedance test result of DEAPA (Equivalent ratio - Epoxy : Amine = 1.16 : 1). ····· 43
Fig. 14. The impedance test result of IPDA (Equivalent ratio - Epoxy : Amine = 1 : 1). ····· 44
Fig. 15. The impedance test result of MXDA (Equivalent ratio - Epoxy : Amine = 1.16 : 1). ····· 44

Fig. 16. The impedance test result of TMD
(Equivalent ratio - Epoxy : Amine = 1.16 : 1). ····· 45
Fig. 17. The comparison of each amine types through the time-lag. ····· 46
Fig. 18. Water uptake ratio by Amine types. ····· 47
Fig. 19. The chart of adhesion test result by Amine types. ····· 48
Fig. 20. The chart of impact resistance test result by Amine types. ····· 50
Fig. 21. The molecular structure of DEAPA. ····· 52
Fig. 22. The molecular structure of IPDA. ····· 53
Fig. 23. The molecular structure of MXDA ····· 54
Fig. 24. The molecular structure of TMD. ····· 55

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

List of Tables

Table 1. Application of Bisphenol A type Epoxy resin according to Mol. W. ····· 9

Table 2. The Properties & Application of Cycloaliphatic Epoxy Resin.11

Table 3. The types of Acid anhydride curing agents. ····· 15

Table 4. Mono- and Di-functional Epoxy reactive diluents. ····· 16

Table 5. The properties of Amine. ····· 25

Table 6. General properties of Polyacrylates copolymer Leveling agent. ····· 26

Table 7. General properties of Benzyl alcohol. ····· 27

Table 8. The formulation of High solid Epoxy Coating (Equivalent ratio - Epoxy : Amine = 1.16 : 1). ····· 28

Table 9. The formulation of High solid Epoxy Coating (Equivalent ratio - Epoxy : Amine = 1 : 1). ····· 29

Table 10. The formulation of High solid Epoxy Coating (Equivalent ratio - Epoxy : Amine = 0.8 : 1) ····· 29

Table 11. Test Result of Salt spray test. ····· 36

Table 12. The Microscope photograph of different types of test panel. ····· 39

Table 13. The photograph of adhesion tested panel. ····· 48

Table 14. The photograph of impact resistance tested panel. ····· 49

Table 15. The hardness test result of test panel by amine types. ····· 51

A comparison of corrosion protection by types of curing agent in high solid epoxy coating.

JUN-HAK SUNG

Department of Industrial Chemistry

Graduate School of Pukyong National University

Abstract

VOC emition is one of the serious issue in the world. In the fields of shipbuilding and heavy duty epoxy coatings, high solid and solvent free types of epoxy coatings are alternatives to cut down VOC.

To achieve the high solid and Solvent free epoxy coatings, It is recommended to use epoxy resin and amine curing agent which have low molecular weight and low viscosity properties. And it is important that doesn't affect other physical and chemical properties of coatings in comparison with general solvent-types coating.

In this research, epoxy high solid coating was composed by DGEBA(EEW-190), reactive diluent, four different amines (DEAPA -Diethylaminopropylamine, IPDA-Isophoronediamine, MXDA-Meta xylene diamine, TMD-Trimethylhexamethylenediamine), non-reactive diluent and additive.

12 different tested panels were made with four kinds of amine and three different chemical-equivalent ratio between epoxy and amine curing agent.

To evaluate the anti-corrosion property of films, it was tested in accordance with ASTM B117(Salt spray exposure test) and Impedance test methods.

In the results of test, we found the MXDA type curing agent had best anti-corrostion property when mixed chemical-equivalent ratio was 1.16 : 1. DEAPA type curing agent had good properties in the adhesion test as well as in impact resistance test. In the hardness of film test, TMD had excellent property among four different amines.

1. 서 론

산업사회의 급격한 발전으로 인한 환경문제의 증가는 환경에 대한 관심과 문제해결의 중요성을 불러 일으켰다. 이러한 환경적 문제는 산업사회의 구조의 변화를 일으켰으며 기업들에게 변화에 대한 새로운 요구가 되고 있다.

VOC는 여러 가지 형태로 대기오염을 발생시키는데, VOC 종류 또는 대기 중의 반응형태에 따라 대류권에서의 오존 오염, 성층권에서의 오존층 파괴 및 지구온난화로 인한 기후변화 등의 문제점을 발생시키기 때문에 유럽 및 OECD 등 선진국에서는 VOC 배출 제한 조치가 이미 이루어지고 있다.

국내 조선업계에서도 역시 휘발성 유기화합물질 배출 문제에 직면하고 있으며 이를 개선하기 위한 노력으로 최근 9개 대형조선회사 대표 및 4개 자치단체(부산, 울산, 경남, 전남)가 휘발성유기화합물질을 대폭 저감하는 『조선업 VOC 저감 5-30 자발적 협약』을 체결을 하였다. 협약에 고시되어 있는 개선안을 도료 형태 측면에서 살펴보면 친환경 도료의 개발, 하이솔리드 도료의 개발, 수용성 도료의 개발 등이 주요 내용으로 나타나 있으며, 이는 도료 제조사에게도 새로운 환경이 되고 있다.

환경규제는 이제 모든 형태의 도료에 영향을 주고 있다. 선박용 도료로 주로 사용되는 에폭시 도료의 경우 전통적으로 도료의 고형분 부피비가 50-60% 정도였던 제품들이 환경 규제로 인해 도료 설계자들은 75% 이상의 더욱 높은 고형분형 또는 무용제형이면서 기존의 도료 물리적 특성을 유지하는 제품을 개발하는데 압력을 받고 있다.[(1)]

하이솔리드 도료는 1980년대 중반부터 각종 마감재 작업에서 생성되는 휘발성 유기용제 방출물을 줄일 수 있는 가장 효과적인 방법으로 연구가

시작되었다.[2,3] 하이솔리드 도료에 대한 기술적 정의는 유럽지역과 북미 지역간에 차이가 있다. 유럽에서는 고형분 부피비가 50% 이상인 경우에 일반적으로 하이솔리드 도료로 구분하는 반면에 북미에서는 고형분이 55%이상일 때를 말하지만 국내에서는 일반적으로 고형분 용적비가 75% 이상일 때 하이솔리드 도료로 정의한다.[4] 이 도료는 종래의 용제형 도료와 유사하므로 기존의 제조 및 도장 설비로 그대로 사용할 수 있으며, 용제형 도료에 비해 한번에 두꺼운 도막을 적용할 수 있기 때문에 작업공정 비용을 줄일수 있다. 또한 침수 지역에서 뛰어난 내구성을 가지며, 무용제형 도료에 비해 작업성이 우수한 장점을 가지고 있다.

하이솔리드 및 무용제형 도료를 설계할 시에 고형분 함량, 가교제, 용제 및 촉매 등을 선택하는 종류 및 량에 도료 및 도막의 물리화학적 특성에 큰 영향을 미치게 된다.

하이솔리드 도료를 설계하는데 있어서 다음과 같은 원칙들이 적용이 되고 있다.

(1) 도막 구성의 주요소인 수지의 경우 낮은 분자량을 가지면서 낮은 점도를 가지는 것이 중요하다
(2) 도막이 형성될 때 높은 가교밀도를 줄 수 있는 저점도형 반응성 첨가제가 필요하다.
(3) 높은 용해력을 가지는 용제를 사용한다.
(4) 안료 선택시 낮은 흡유량 성질을 가지는 안료의 선택이 필요하다.
(5) 적절한 Thixotropic Agent를 사용하는 것이 필요하다. 이는 도료상에서는 낮은 Thixotropic 성을 유지하면서 도장 후에는 높은 Thixotropic 성을 유지하면서 고도막을 형성시키는데 유용하다.

(6) 하이솔리드 도료의 점도를 낮추기 위해서는 분산성이 우수한 분산제를 선택하여 안료에 대한 습윤성을 향상시키는 것이 필요하다.[4,5,6]

하이솔리드 도료에 사용되는 도막구성 주요소인 수지의 경우 알키드 수지, 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지 및 아크릴 수지로 크게 구분된다. 본 연구에서는 상기 언급되어진 수지 중에서 선박·중방식 시장에서 주로 사용되는 에폭시 수지를 기본 수지로 선정하였다.

에폭시 수지[7,8]는 반응성이 우수한 에폭시기와 수산기를 가진 수지로 이것이 가교반응의 중심이 되어 3차원의 망상고분자 도막을 만들어 내며 일반적으로 밀착성 , 내충격성, 광택, 내약품성 등이 우수하나 황변현상이 발생하고 경화시간이 긴 특징을 가진다.

도료시장에서 일반적으로 많이 사용되고 있는 에폭시 수지의 형태는 glycidyl ether type으로 Bisphenol A와 Epichlorohydrin으로 이루어져 있다. 일반적인 Bisphonol A형 에폭시 수지의 분자 구조를 다음의 Fig.1에 나타내었으며 그 특징은 아래와 같다.

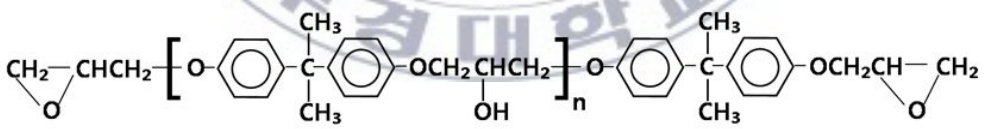


Fig. 1. Bisphenol A type Epoxy Resin.

(1) Adhesion

: 분자구조중에 반응성 Hydroxy 그룹과 에폭시 그룹이 고르게 분포되어 있고 경화반응후에 -OH 가 발생하여 피도체와 수소결합을 하여 부착성을 향상한다.

(2) Chemical resistance

: 폴리머 backbone에 ether(C-O-C) 결합이 존재하고 있다. 2가지 모두 안정한 결합이기 때문에 에폭시는 대부분의 부식환경에 불활성 정도가 높다.

(3) Thermal stability and rigidity

: 폴리머 사슬내의 방향족 고리 구조의 존재 때문에 이러한 특성을 가진다.

(4) Reactivity

: 에폭시기와 hydroxy 그룹이 분자구조 내에 존재하기 때문에 다양한 물질과 반응이 가능하다.[9]

이러한 에폭시 수지가 가지는 특징 때문에 에폭시 수지 도료는 선박·중방식 도료 시장에서 가장 널리 사용되고 있다. 이는 선박·중방식 도료가 적용되는 해양 금속 구조물들은 가혹한 기후 조건이나 침지 지역에 노출되어 있기 때문에 지속적으로 해수의 침해를 받으므로 이에 대한 내성을 가지는 도막의 물리화학적 특성이 중요하기 때문이다.[10]

에폭시 수지 도료가 경화 될 때의 물리적 특성과 화학적 성질은 다음의 요소에 의해서 결정이 된다.

(1) 수지의 구조, 반복 단위의 수, 위치 그리고 에폭시의 반응성, 다른 그룹의 존재 여부에 결정된다.

(2) 경화제, 당량 그리고 경화 조건에 따라 큰 영향을 받는다.[11]

본 연구에서는 경화제의 선택과 주제·경화제 혼합시 화학 당량비의 선택이 에폭시 수지의 물리적, 화학적 특성을 결정짓는데 가장 큰 영향을

주는 것으로 가정하고, 경화제는 하이솔리드 에폭시 도료에 주로 사용되는 Amine 계 경화제로 한정하였고, 그중 선박·중방식 도료에 사용되는 4가지 종류의 Amine 경화제인 DEAPA-Diethylaminopropylamine, IPDA-Isophrondiamine, MXDA-Metaxylenediamine, TMD-Trimethylhexa-methylenediamine 를 선택하였다. 주제·경화제 혼합 당량비는 각각 1.16 : 1, 1 : 1 그리고 0.8 : 1 의 3가지 당량비로 혼합하여 총 12 가지의 시편 도막을 만들었으며, 각각의 도막 방청성, 수분 흡수율, 부착성, 내충격성 및 경도를 측정하고 비교하였다.

한편, 가혹한 부식환경에 사용되는 중방식 도장의 내식성 평가에는 보통 염수 분무시험을 하는 경우가 일반적이지만, 염수 분무시험을 실시한 후 교류 임피던스법을 도입하여 방청성 평가를 실시하였다.

이상의 연구결과를 통해 에폭시 하이솔리드 도료에 있어서 우수한 물리화학적 특성을 얻을 수 있는 경화제의 종류와 주제·경화제의 혼합 당량비를 평가하므로서 최적의 선박·중방식용 무용제 형 및 하이솔리드 에폭시 도료를 설계하는데 기초적인 지침이 될 수 있을 것으로 기대한다.

2. 이론적 배경

2.1 에폭시 수지 도료

2.1.1 에폭시 수지의 경화 및 반응 메커니즘

에폭시 수지는 다양한 경화제 또는 그것 자체(촉매를 사용해서)로 반응이 가능하여[12] 에폭시 수지와 경화제의 종류, 첨가량 또는 경화조건에 따라 형성되는 가교밀도와 화학구조가 다르게 되며, 이로 인해 에폭시 자체의 독특한 접착성, 방청성, 기계적 및 전기적 성질 등을 가지게 된다.[13]

에폭시 수지와 경화제의 경화반응은 크게 중부가반응 또는 부가중합반응의 두가지로 나뉘어진다. 이런 반응형태는 경화제의 종류에 따라 결정되며, 특히 중부가 반응에 의한 경화는 활성 수소화합물을 가지고 있는 polyamine, polyacid, Polyamides, Polyphenol 그리고 Polymercaptan 과 같은 경화제에 의해 이루어지는데 Amine 계 경화제와 에폭시 수지와의 3단계 경화반응을 다음 Fig.2 에 나타내었다.

최초 Polyamine의 amine기가 에폭시 수지의 oxirane 기에 부가하여 개환 반응이 진행되면서 선형 고분자를 형성한다.(Step.1)[14,15]

Step 1의 반응을 통해 2차 아민과 Hydroxy기를 생성하게 된다.

연쇄성장 반응을 시작하게 되면서 생성된 2차아민은 다시 Oxirane 기에 부가하여, 분자량은 점차 증가하게 되고 3차원 가교구조의 경화물(Step 2)을 형성[16-18]하여 겔화가 진행된다.

Step 2에서 생성된 Hydroxy기와 Oxirane기의 반응성(Step 3)은 Oxirane기와 Amine의 반응성(Step 2) 보다 훨씬 낮기 때문에 제한되며, 오히려

Hydroxy기는 Hydroxy기를 포함한 다른 물질과 ternary intermediate complex 를 형성하여 에폭시-아민의반응을 촉진시키는 역할을 한다.[19]

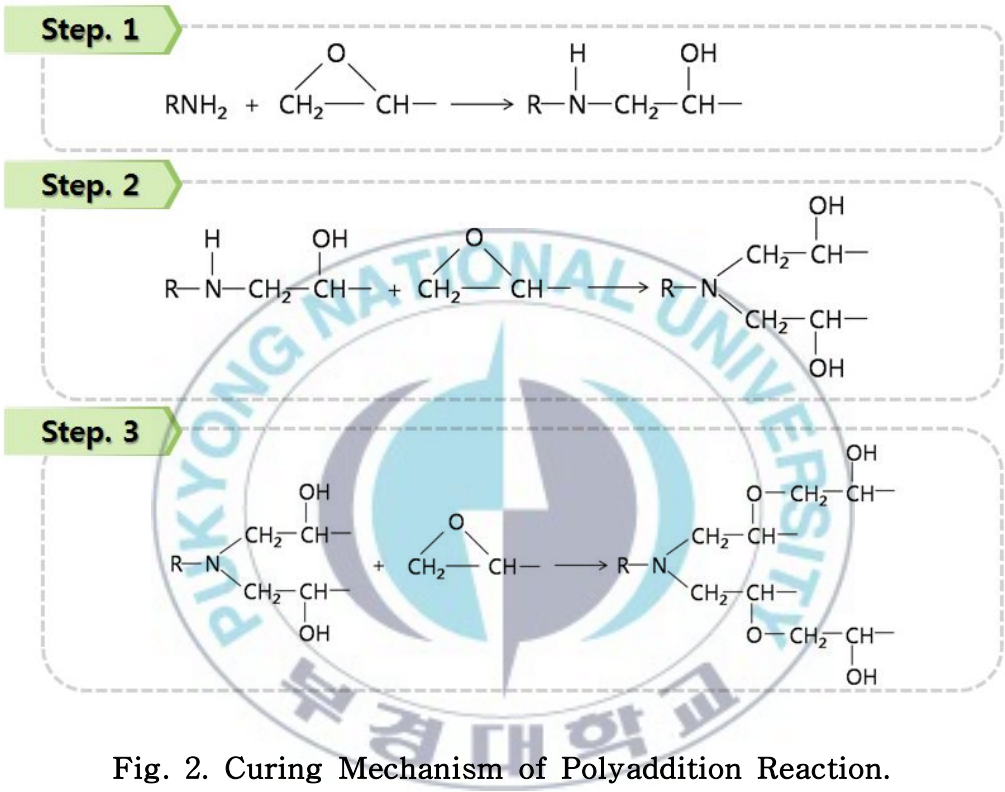


Fig. 2. Curing Mechanism of Polyaddition Reaction.

겔화점 이후에는 가교밀도가 증가하면서 중부가 반응이 계속되어 최종적으로 무한대의 분자량을 형성하게 되지만 단순 경화조건에서는 완전한 경화반응이 이루어지기가 대단히 어렵다.[14]

이러한 중부가형 경화제는 에폭시 수지와 반응하여 β-hydroxyl amine, β-ester, β-hydroxyl mercaptan, β-hydroxyl phenyl ether[19,20] 등을 생성한다.

2.1.2 에폭시 수지의 종류 및 특성

1) Bisphenol A형 Epoxy 수지

Bisphenol A형은 Epoxy 수지 중 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 것으로 단순히 Epoxy수지라고 하면 일반적으로 Bisphenol A을 지칭한다. Bisphenol A형 Epoxy 수지는 Bisphenol A와 Epichlorohydrine을 Alkali 존재 하에서 반응시켜 제조한다.

반응조건에 따라 n이 1이하인 경우 상온에서 액상 또는 반 고상 상태로 액상수지라 하며 n이 1이상이 되면 고체상태로 고체수지로 분류되고 n이 커서 분자량이 큰 것은 일반 Epoxy수지와는 달리 열가소성의 성질을 갖게 되며 phenoxy 수지라고 한다.

Bisphenol A형 Epoxy수지의 성능의 우수성은 prepolymer의 구조에 의한 것으로 다음과 같은 특징을 가진다.

① 분자말단에 있는 Epoxy기가 반응성이 아주 풍부하여 경화제와 변성성분의 선택여하에 따라 아주 광범위한 경화물성을 얻을 수 있다.

② 경화반응은 중부가 반응 또는 개환중합반응이 일어나므로 다른 열경화성 수지에 비하여 경화수축이 적다.

③ Bisphenol 골격이 대칭성이 높고, 강직한 구조를 갖기 때문에 강인성 및 고온 특성이 우수하다.

Bisphenol A형 수지의 분자량에 따른 경화제 및 사용용도를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Application of Bisphenol A type Epoxy resin according to Mol. W.

Mol. W	EEW	Curing agents & Modifier	Applications
1. 900~1200	450 -700	Polyamine, Polyamide	Shipbuilding, Bridge, Pipes, Lining
		Diecyandiamide, Imidazole	Electric deposit coating
2. 1300~2700	-	Fatty acid	Epoxy ester
			Powder coating, Toner
3. > 2700	-	Melamine,Urea,Resol type Phenol, Isocyanate	1-pack coating, Food,Water container, PCM

2) Bisphenol F형 Epoxy수지

Bisphenol A형 액상수지는 우수한 성능으로 광범위하게 사용되고 있으나 상온에서 점도가 높기 때문에 용도에 따라서는 용제나 반응성 희석제 등으로 점도를 낮추어야 하므로 Bisphenol A형과 같은 성능을 갖고 있으면서 자체점도가 낮은 수지의 필요성에 따라 개발된 것이 Bisphenol F형 수지이다.

Bisphenol F형 에폭시수지는 Bisphenol F와 Epichlorohydrine과의 반응생성물로 점도가 Bisphenol A형이 120-150ps에 비하여 30ps 정도로 낮다.

경화도막의 특징은 Bisphenol A형과 거의 같으나 내열성 측면에서 약간 열등하며 내약품성은 상대적으로 우수하다.

3) Novolac형 Epoxy수지

최근 전기분야의 IC및 반도체 봉지용 수지로서 각광을 받고 있는 type으로 관능성이 큰 방향족핵을 갖는 구조로 인해 높은 내열성과 내약품성을 요구하는 분야에 사용될 수 있다.

Novalac Epoxy수지는 phenol 또는 o-cresol과 formaldehyde를 반응시켜 phenol 또는 Cresol Novalac을 생성시켜 다시 Epichlorohydrine 과의 반응을 통해 제조하며 다관능을 가지는 Epoxy 수지이다.

Bisphenol A형은 n이 커지면 분자량이 커지고 연화점이 높아지지만 Epoxy 기가 양 말단에 2개만이 존재하여 관능기의 밀도가 적어 내열성이 저하된다. 반면 Novolac형은 n이 커짐에 따라 분자량 및 연화점이 높아지면서도 Epoxy 기가 늘어남으로 관능기가 많아져 가교밀도가 커짐으로 내열성, 내약품성, 내수성이 우수한 경화물을 얻을 수 있다.

4) Cycloaliphatic Epoxy 수지

Cyclohexane의 2중 결합을 산화 시켜 Epoxy화 시킨 type으로 Butadiene, clotonaldehyde 등을 원료로 대응되는 Diene화합물을 합성하여 peroxyacetic acid 으로 산화 시켜 제조한다. 일부를 제외하고는 저점도로 취급이 용이하여 filler를 많이 첨가 할 수 있는 특징을 가진다.

일반적으로 Amine 류와는 반응이 늦어 선박 및 중방식에 사용하는 상온건조형 도료에서는 실용적이지 못하며 경화제로는 가열 경화형으로 주로 산무수물이 사용되며 stannons octoate 같은 유기 금속염도 유효하다.

Cycloaliphatic Epoxy 수지의 주요한 특성과 용도는 Table.2 에 나타내었다.

Table 2. The Properties & Application of Cycloaliphatic Epoxy Resin.

Properties	Application
1. 합성 시 NaOH 를 사용하지 않음. (ion성 불순물이 없음.) 2. 2중결합이 없어 내자외선성 및 내후성이 좋고 착색이 적음 3. 내열성이 우수 4. 내 tracking성 등의 전기적특성이 우수 5. 반응열이 높음 6. 경화물이 부서지기 쉬움	1. Transformer, coil 및 전자부품의 Body와 봉지용 2. 고전압차단기 배전판 같은 절연체 및 주형제 3. Filamentwinding 4. 색 안정성이 좋아 LED봉지용 수지 등으로 사용된다.

2.1.3 경화제의 종류 및 특성

1) 경화제

대부분의 에폭시 수지는 경화제를 필요로 하며 Oxirane기와 Hydroxy기와 반응하여 열경화성 도막을 형성한다.[21] 이러한 반응을 가능하게 하는 산 또는 염기성 화합물[22](경화제)로는 Amine류 (1차, 2차, 3차), Polyamide류, 카르복시산류, 산 무수물류, 알코올류, 메르캅탄류, Lewis 산류와 염기류[23] 등이 있다.

에폭시수지의 경화제는 크게 중부가형과 부가중합(촉매)형으로 분류하는데 중부가형 경화제는 경화과정 중에 에폭시 수지와 상호 반응하는 comonomer로, 에폭시수지의 사슬을 연결하는 가교점으로 역할하며 사용량은 당량비율로 혼합 사용한다. 그러나, 부가 중합(촉매)형 경화제는 소량 사용하며 에폭시 수지의 중합을 촉진하기 위한 개시제로서 작용한다.[13]

2) 중부가형 경화제

(1) 폴리아민계 경화제

에폭시 수지의 경화제로서 가장 많이 사용되는 것은 Amine류 이다. Amine에는 Ammonia(NH_3)의 수소가 탄화수소로 치환된 수에 따라 제1($R-NH_2$) 제2(R-N(H)-R) 제3N-(R1,R2,R3)Amine이 있으며 1분자 내에 Amine기의 수에 따라 monoamine, diamine, polyamine(3이상)로 분류하며, R의 종류에 따라 Aliphatic amine, Modified aliphatic amine, Aromatic amine, Cycloaliphatic amine 등으로 분류 한다.

① Aliphatic Amine

Aliphatic amine(DETA, TETA 등)은 Glycidyl ether형 ,Glycidyl ester형 에폭시와는 반응이 빠르고 발열이 심하며 가사시간이 짧은 특징을 가진다. 경화된 도막의 물성은 일반적으로 매우 단단한 가교구조를 가져 강인하고 Alkali 및 산에 대한 내성이 높고 내수성, 내용제성도 우수하다.

지방족 아민이 상온 경화제로 사용이 되고 있지만 유연성이 떨어지며 응집력이 높은 도막은 내충격성이 약하고 부착성이 나쁜 특징을 가지며 에폭시 수지와의 상용성도 제한적이다. 또한

매우 낮은 당량을 가지기 때문에 혼합이 쉽지 않은 특징을 가진다. 또한, 높은 증기압을 가지고 있기 때문에 휘발성이 강하여 대기 중에서 carbon dioxide 와 습기와 즉시 반응하여 극심한 표면 블러싱을 발생한다. 독성이 강하여 피부염이나 호흡기 장애의 원인이 되기도 한다.[24]

② 변성 Aliphatic amine

앞에서 언급한 지방족 아민의 문제점을 향상시키기 위해 아민을 변성시켜 사용을 하고 있으며, 일반적인 방법은 다음과 같다.

a. 에폭시 수지와의 Adduct

b. Ethylene Oxide, Propylene Oxide와의 Adduct

c. Cyanoethyl화 polyamine

d. Ketone봉쇄 Polyamine

변성 지방족 아민으로 경화시킨 도막의 특성은 지방족 아민으로 경화시킨 것과 거의 같다.

③ Aromatic amine

방향족 아민(MPDA와 MDA 그리고 eutectic)은 우수한 내열성과 내산성과 긴 가사시간을 가진다. 그러나 상온에서 고상이고 경화를 위해서는 열을 가해주는 것이 필요하다. 혼합과 경화를 위해서는 열이 필요하게 되는데 이때 방출되는 증기가 피부염이나 독성을 가져다 줄 수 있다. 또한 방향족 아민은 자체 색상이 어둡고 변색하기 쉬운 단점을 가진다.

지방족 아민과 비교할 때 방향족 아민은 일반적으로 발열성과 반응성을 낮출 수 있다. 승온은 최적의 물성을 위해서 필요하다. 특정한 경우에서는 방향족 아민은 상온에서 촉매(phenols, BF3 화합물 이나 무수물) 에 의해 상온에서 경화가 가능하다.[24]

④ Cycloaliphatic amine

지환족 아민(IPDA, diamino cyclohexane, methylene dianiline, 4,4-bis(para amino cyclohexyl) methane)은 습기 존재하에서 역시 카바메이션 형성을 쉽게 한다.

순수한 지환족 아민은 짧은 체인의 지방족 아민보다 휘발성이 낮은 반면 자극성을 가진다. 변성을 하면 수분이 존재하는 표면에도 부착성을 높여주고 낮은 온도, 습한 기후와 같은 불리한 환경에서의 경화를 가능하게 한다.

지환족 아민은 방향족과는 반대로 매우 밝은 색상의 물질이기 때문에 에폭시 도료의 밝은 색상과 색상 유지력을 높일 때 사용한다. 내후성이 상대적으로 우수하지만 광택 손실이나 초킹은 여전히 발생한다. 폴리아마이드보다 종종 내화학성이 좋은데 이는 Tg 가 높기 때문이다. 반면 유연성이 떨어지는 것이 단점이다.[24]

(2) 산 무수물 경화제

산무수물은 모든 종류의 Epoxy수지 경화제로 사용할 수 있으며 Amine류에 비하여 낮은 발열반응과 높은 가교밀도(높은 Tg)을 가지며 가사시간이 길고 점도가 낮으며 피부의 자극도 적지만 도막은 brittle 한 성질을 나타내며 경화온도가 높아 촉매나 활성수소를 갖는 개시제를 필요하다.[25,26] 경화도막의 성질은 후경화에 의존하지만 Amine경화물에 비하여 담색이며 고온 안정성 및 전기적 성능이 우수하고 열변형 온도가 높으며 고온에서의 물리적,전기적 성질도 우수하다.

산무수물계 경화제의 일반적인 분류 및 종류는 Table. 3에 나타나 있다.

Table 3. The types of Acid anhydride curing agents.

	Types	Raw Materials
Acid anhydride	Aliphatic	DDSA, PADA, PSPA
	Cycloaliphatic	Me-THPA, Me-HHPA, MHAC,THPA
	Aromatic	PA, TMA, PMDA, BTDA
	Halogen	HET, TBPA

3) 부가 중합(촉매)형 경화제

부가 중합형 경화제는 촉매로 작용하여 Oxirane 기를 에테르 결합으로 연결시킨다. 이런 종류로는 Lewis 산과 염기가 있으며 가장 중요한 Lewis 산 경화제는 boron trifluoride monoethylamine complex(BF3, MEA) 이며 Lewis 염기로는 주로 3차 아민류가 있다.[26,27]

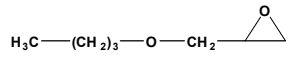
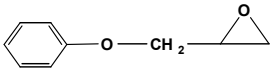
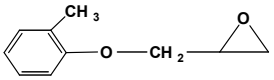
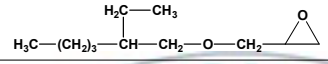
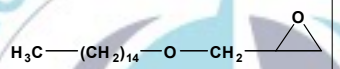
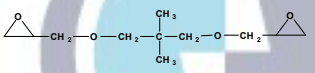
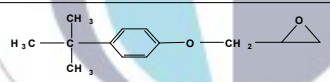
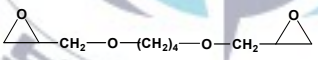
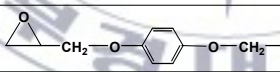
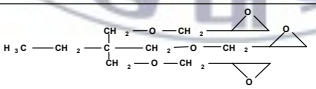
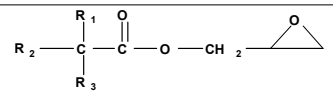
촉매 경화제는 주로 에테르 결합을 만들기 때문에 대부분의 무기, 유기산 또는 염기류에 안정한 반면 산무수물계 경화물의 에스테르 결합은 유기산류에는 강하나 무기산 또는 염기류에 쉽게 침해되며, 아민경화물의 C-N 결합은 단지 무기산 염기류에만 안정하고 유기산류에는 그렇지 못하다.[13]

2.1.4 반응성 희석제의 종류 및 특성

무용제형 및 하이솔리드 도료를 설계하기 위해서는 고고형분에 낮은 점도를 가지는 것이 중요하다. 이러한 요구 특성 때문에 낮은 분자량의 1관능, 또는 2관능성 에폭시기를 가지는 반응성 희석제의 사용이 필요하게 되었다. 일반적인 반응성의 희석제의 특징 및 종류는 다음 Table. 4

에 나타내었다.

Table 4. Mono- and Di-functional Epoxy reactive diluents.

Diluent	Structure	Viscosity (cps)	Function -ality	EEW
Butyl glycidyl ether		1	1	145-155
Phenyl glycidyl ether		4-7	1	155-170
Cresyl glycidyl ether		5-20	1	170-195
2-Ethyl hexyl glycidyl ether		2-15	1	215-230
Mono-glycidyl ether of a C11~C13 linear aliphatic alcohol		5-15	1	215-230
Mono-glycidyl ether of a C13~C15 linear aliphatic alcohol		5-20	1	275-300
Neopentyl glycol diglycidyl ether		16	2	135
P-tertbutylphenol glycidyl ether		25	2	135
1,4-Butadiene diol diglycidyl ether		16	2	127
Resorcinol diglycidyl ether		300-500	2	127
Trimethylol propane triglycidyl ether		265	3	165
Glycidyl neodecanoate		7	1	244-256

이러한 반응성 희석제는 점도 저하 효과 이외에도 표면장력을 낮추어 소지에 대한 Wetting 성을 향상시켜 부착성을 높여주며. 선상의 분자구조 때문에 유연성과 내충격성은 향상되지만 내약품성, 내열성이 저하되는 문제점이 있다.[24]

2.1.5 비반응성 희석제의 종류 및 특징

점도 저하의 목적으로 사용되는 희석제는 크게 수지와 용제 형태로 나눌 수 있다.

수지형태의 경우 일반적으로 도막에 유연성을 부여하는 가소제 특성을 가지는데 탄화수소계로는 액상 쿠마론-인덴수지, 방향족 탄화수소 오일 및 저점도 크실렌-포름알데히드 수지가 사용된다. 이들 수지의 사용은 내알카리성, 내산성 및 내열성 등의 화학적 성질의 저하가 거의 없는 특징을 가지며 일반적으로 에폭시 수지 대비 무게비 15% 이내로 사용이 된다.

가장 일반적으로 사용되는 비반응성 희석제로는 용제형태의 Benzyl alcohol을 들수 있다. 이것은 점도 저하 효과와 경화 후 도막에 잔존하여 VOC를 저하 시키는데 도움을 주며 아민과 습기가 반응하여 카바메이션을 형성시키는 것을 방지하는 역할을 한다. 또한 약간의 경화 촉진 효과도 가진다.[24]

2.2 교류 임피던스에 대한 이론

2.2.1 교류 임피던스의 기초

교류 임피던스는 전기회로 상에서 교류 전류가 흐르는 통로에 방해가 되는 요인들 저항(Resistance), 축전기(Capacitor) 및 유전기(inductor) 등으로 인해 발생되는 복합저항을 말한다.[28] 이러한 임피던스의 크기를 측정하기 위해서 Fig.3 에서 보듯이 전기화학적 셀에 sine파 전압을 인가하였을 때의 전류의 응답이 어떻게 변하는지를 통해 알 수 있다.

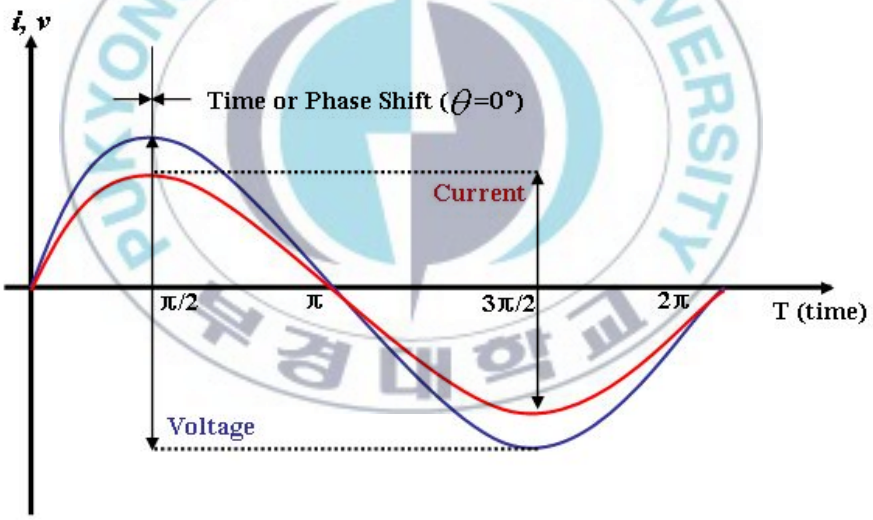


Fig. 3. Current and voltage as a function of time. Note the time shift between them.

전류는 sine파이지만 계에서의 전류의 흐름을 요소들 즉 임피던스 때문에 응답시간이 느리게 되므로 응답곡선이 뒤로 이동하게 된다. 이러한

시간의 이동을 각으로써 나타낼 수 있으며, 전류 응답에 대한 위상각의 이동, 또는 위상각(Θ)로 표현할 수 있다. 예를 들어 Sine파가 1초에 1주기(360°)이고 전류와 전압 Sine파 간의 시간 이동이 0.1초라면, 위상각은 36°이다.

이 계의 임피던스 크기는 전류의 sine파(Amperes)의 크기와 전압 sine파(Volts) 크기의 비율로써 나타낼 수 있다.

임피던스의 크기는 일반적으로 |Z|로 절대치로 표시하며, 임피던스(Z)는 절대치(|Z|), 위상각(Θ) 및 임피던스 측정시 주파수를 통해 설명이 가능하다. 이를 표시하는 방법으로는 Bode plot과 Nyquist plot의 두 가지 방법이 주로 이용되고 있으며 이를 Fig.4 에 나타내었다.

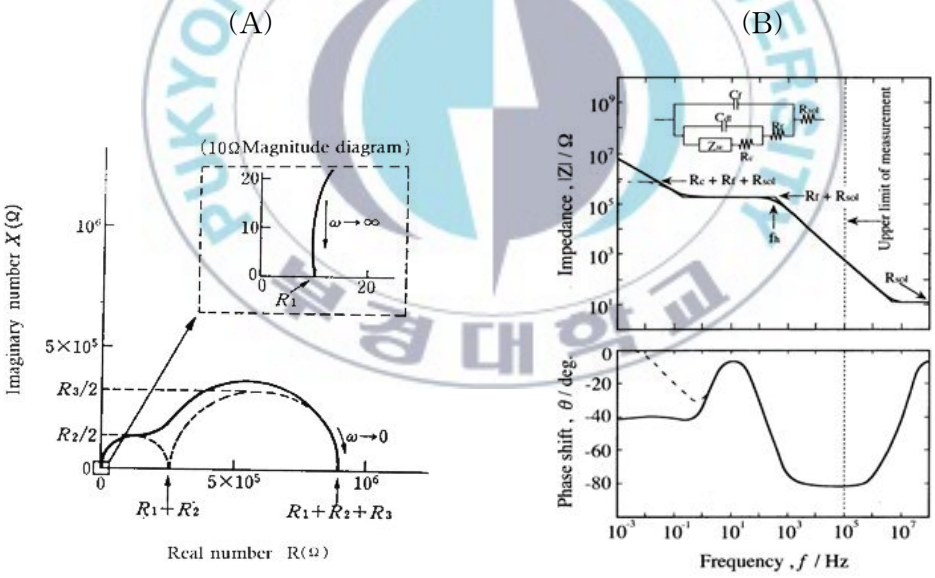


Fig. 4. Calculated impedance diagram(Nyquist plot) for degraded coated steel.(A)
Equivalent circuit and calculated impedance diagram (Bode plot) for degraded coated steel.(B)

임피던스의 실수부를 R, 허수부를 X라고 하면 식 (1) 에서처럼 교류 임피던스 Z를 나타낼 수 있다.

$$Z = R + jX \quad (1)$$

Nyquist plot을 나타내기 위해서는 각주파수를 파라미터로 하고, 임피던스 | Z | 의 실수부 R을 X축으로 허수부 X를 Y축으로 하여 평면상에 표시한다. 이 방법은 전기 화학분야에서는 Cole-Cole plot이라고 불려지고 있다. Nyquist plot은 Fig.4 에서와 같이 쉽게 표현이 가능하며 몇 개의 완전한 반원을 형성하는 경우 저항성분이나 시간 정수를 결정할 수 있는 매우 정밀도가 높은 것이다. 한편 Bode plot은 Y축에 주파수의 대수, X축에 임피던스의 절대치를 표시하여 나타내기 때문에 매우 높게 읽을 수는 없지만 저주파수에서 고주파수까지의 넓은 영역의 임피던스 변화를 읽을 수 있다. Fig.4 에서 보듯이 측정시간에 따라 임피던스 변화 폭이 클 때에도 평가가 가능하며 경시변화의 비교가 쉽고 오차 비율을 일정하게 평가할 수 있기 때문에 시간이 경과됨에 따라 변화하는 임피던스 값을 측정하고 해석하는데에는 Bode plot이 우수하다고 할 수 있다.[29]

일반적으로 도막의 방식성능은 Fig. 5 에서 나타내었듯이 임피던스 값이 $10^8\Omega$ 이상은 우수한 성능을 나타내고, $10^6\Omega$ 이하에서는 도막성능이 상실하여 부식 발생이 시작되는 시점으로 보고되고 있다.[30]

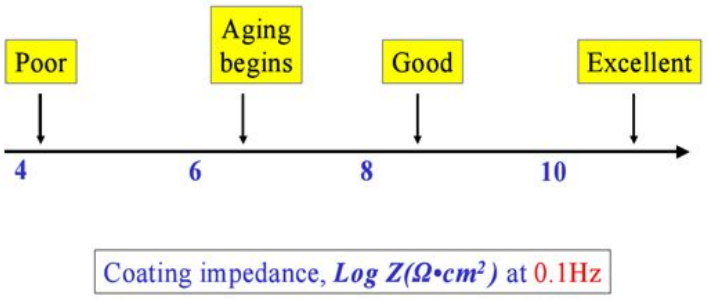


Fig. 5. The key for interpretation of the impedance data.

2.2.2 도막내부의 임피던스 측정을 통한 물 흡수 거동 평가

유기도막은 부식 환경(물, 산소, 이온 등)으로부터 금속소지를 격리시키는 물리적 장벽역할을 한다. 그러나 도막 내에 형성된 미세모세관과 기공에 의해 실제적으로 제한적인 장벽특성을 가지기 때문에 거의 대부분의 유기도막은 물과 산소에 대해 어느 정도의 침투성을 가진다. 이에 도막 노화가 진행될수록 장벽특성은 더욱 감소하게 된다.

도막내부에 물이 존재하는 것은 부식이 진행시키는 역할을 할 뿐만 아니라 부착력의 저하나 blistering과 같은 결함을 발생시킨다.

유기도막의 물 흡수 거동은 물의 확산이 고분자의 비유전 상수를 변화시킬 수 있다는 전제 하에 정전용량을 분석함으로서 평가가 가능하다.

유기도막의 임피던스 측정을 통한 도막의 정전용량의 capacitance값은 도막내부의 물의 부피분율, 물 흡수의 역학적 요소(확산 계수) 등을 알 수 정보로 작용한다.

유기도막의 극성도 증가는 유기도막재료의 침투율을 증가시키는 역할을 한다. 이런 침투율의 증가는 임피던스로서 다음의 식을 이용하여 측정이

가능하다.

$$C_c = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d} \tag{2}$$

C_c는 도막의 정전용량 값(Farad)이고, ε_r은 도막의 유전상수로 나타내며, ε_0 ($8.854 \times 10^{-12} F/m$)는 진공 상태에서의 유전율을 말한다. A는 도막의 측정면적을 말하며, d는 도막두께를 나타낸다. 또한 Brasher and Kinsbury 식에 의해서 물 흡수 정도를 계산할 수 있다.[31] 이는

$$\Phi = \log(C_t / C_o) / \log 80 \tag{3}$$

로서 나타내어진다. Φ는 도막 내 물의 부피 분율을 나타내고 C_t는 어느 시간대에서의 도막의 정전용량 값을 나타내며, C_0는 초기 도막의 정전용량 값이다. 80은 20℃에서의 물의 침투율을 말한다.

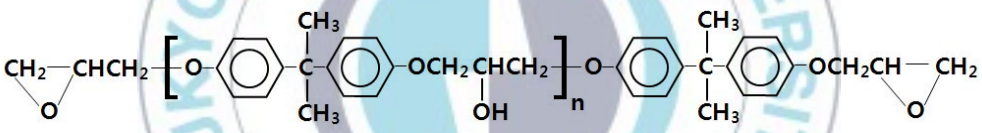
PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

3. 실험

3.1 시료

3.1.1 에폭시 수지

에폭시 수지는 선박·중방식용 에폭시 수지도료 및 하이솔리드 도료에 주로 사용되는 Bisphenol A형 이관능성 기본 수지 (DGEBA)를 특별한 정제없이 그대로 사용하였다. 수지의 구조와 간단한 물리적 성질은 Fig. 6 에 표시한 바와 같다.

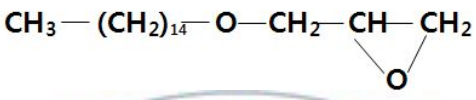


n=0 ; 85%, n=1 ; 15%. EEW=190 , Viscosity = 11000 - 15000 cps

Fig, 6. The molecular structure of DGEBA.

3.1.2 반응성 희석제

실험에 사용된 반응성 희석제는 C13-15 linear Aliphatic alcohol의 Monoglycidyl ether 타입을 특별한 정제없이 그대로 사용하였다. 사용된 반응성 희석제의 분자 구조와 간단한 물리적 성질을 Fig. 7에 나타내었다.



Viscosity : 5 - 20 cps , EEW : 290

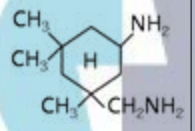
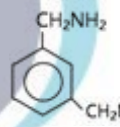
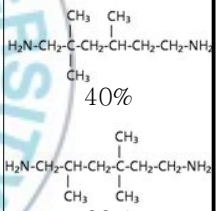
Fig. 7. The molecular structure of Monoglycidyl ether Aliphatic alcohol.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

3.1.3 아민 경화제

실험에 사용된 아민 경화제는 총 4가지 타입으로 특별한 정제없이 그대로 사용하였다. 사용된 경화제 타입별 분자구조와 물리적 특성을 Table. 5에 나타내었다.

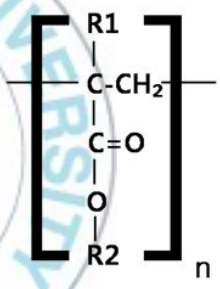
Table 5. The properties of Amine.

Amine	DEAPA	IPDA	MXDA	TMD
Name	Diethylamino propylamine	Isophorone diamine	Meta-xylene diamine	Trimethyl hexamethylene diamine
Type	Aliphatic amine	Cycloaliphatic amine	Arylyl amine	Branched aliphatic amine
Molecule Structure		 Cis : 75% Trans : 25%		 40% 60%
Mol. W	128	170	136	158
H.EQ	64	43	34	39.6
Viscosity	2 mPas	18 mPas	6.8 mPas	6 mPas
Specific gravity	0.825	0.9225	1.052	0.867
Freezing point	-50℃	10℃	14℃	-80℃
Vapour Pressure	5.3 mmHg	0.015 mmHg	15 mmHg	0.015 mmHg

3.1.4 첨가제

실험에 사용된 첨가제는 Acrylate Copolymer 형태의 Leveling agent로 도료의 상용성을 조절하여 도막 결함을 저하시키는 목적으로 특별한 정제 없이 그대로 사용하였다. Acrylate Copolymer의 일반적인 분자 구조와 물리적 특성을 Table. 6 에 나타내었다.

Table 6. General properties of Polyacrylates copolymer Leveling agent.

Type	Polyacrylates copolymer
Molecule Structure	R1 = -H (Acrylate) $-CH_3$ (Methacrylate) R2 = - Alkyl - Polyester - Polyether - Salt 
Specific Gravity	1.03
Non volitale	>98%
Flash point	>110℃

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

3.1.5 비반응성 희석제

실험에 사용된 비반응성 희석제는 Benzene methanol로 도료의 점도 저하와 아민 블러싱 발생의 예방 목적으로 특별한 정제없이 그대로 사용하였다. 일반적인 분자구조와 물리적 특성을 Table. 7에 나타내었다.

Table 7. General properties of Benzyl alcohol.

Name	Benzyl alcohol (Benzene methanol)
Molecule Structure	
Mol. W	108
Viscosity	6.569 mPas (20Deg.C)
Specific Gravity	1.03
Vapour Pressure	0.008(butyl acetate=1)
Solubility in water	Solubility in water
Acidity % (As benzoic acid)	0.08

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

3.2 실험 방법

3.2.1 도료의 제조

시험에 사용된 도료는 상기 나열한 시료를 사용하였고 주제, 경화제 혼합 당량비를 Table. 8, 9, 10과 같이 3가지로 분류하였고 Amine 종류에 따라 각각 4가지씩 총 12타입의 도료를 제조하였다.

Table 8. The formulation of High solid Epoxy Coating.
(Equivalent ratio - Epoxy : Amine = 1.16 : 1)

Epoxy:C/A = 1.16:1	DEAPA	IPDA	MXDA	TMD
Epoxy Resin	72.30	72.30	72.30	72.30
Reactive diluent	5.90	5.90	5.90	5.90
Amine	22.12	14.72	11.75	13.69
Leveling agent	0.43	0.38	0.36	0.38
Benzyl alcohol	10.99	10.02	9.68	9.95
Total	111.75	103.34	100.00	102.22

Table 9. The formulation of High solid Epoxy Coating.

(Equivalent ratio - Epoxy : Amine = 1 : 1)

Epoxy : C/A = 0.8:1	DEAPA	IPDA	MXDA	TMD
Epoxy Resin	67.24	67.24	67.24	67.24
Reactive diluent	4.98	4.98	4.98	4.98
Amine	28.29	18.83	15.03	17.50
Leveling agent	0.46	0.41	0.38	0.40
Benzyl alcohol	14.05	12.82	12.38	12.73
Total	115.01	104.27	100.00	102.84

Table 10. The formulation of High solid Epoxy Coating.

(Equivalent ratio - Epoxy : Amine = 0.8 : 1)

Epoxy:C/A = 1:1	DEAPA	IPDA	MXDA	TMD
Epoxy Resin	70.06	70.06	70.06	70.06
Reactive diluent	5.53	5.53	5.53	5.53
Amine	24.82	16.52	13.18	15.35
Leveling agent	0.44	0.39	0.37	0.39
Benzyl alcohol	12.33	11.25	10.86	11.17
Total	113.17	103.75	100.00	102.50

3.2.2 시험편 제작

실험에 사용된 시험편의 소재는 탄소강으로 크기는 다음의 2종류를 사용하였다.

① : 70mm X 150mm X 1mm

② : 70mm X 150mm X 5mm

①번 탄소강은 80AA 연마지로 충분히 연마한 후 아세톤으로 탈지, 세척한 다음 완전히 건조 시킨 후 그 위에 각 도료를 도장하였다. 표면의 평활성과 주제 경화제의 충분한 상용성을 위해서 도료별로 각각 20분간의 숙성 시간을 둔 후 도장하였으며 도장 방법은 Barcoter No. 55 으로 도막을 작성하였다. 도막의 건조는 25℃ 상온에 2주일간 건조시켰으며 건조도막의 두께는 40-50μm 수준으로 조절하였고 도막 두께의 측정은 전자 도막두께 측정기 (Elcometer 456, Elcometer instruments Ltd.)로 측정하였다.

부착성 테스트를 위해 ②번 탄소강을 Shot blasting 방법으로 표면조도가 Ra. 10-15μm 수준으로 표면 처리를 실시한 후 아세톤으로 탈지, 세척한 다음 완전히 건조 시킨 후 그 위에 각 도료를 도장하였다. 표면의 평활성과 주제 경화제의 충분한 상용성을 위해서 도료별로 각각 20분간의 숙성 시간을 둔 후 도장하였으며 도장 방법은 Air spray를 적용하였다. 도막의 건조는 25℃ 상온에 2주일간 건조시켰으며 건조도막의 두께는 90-100μm 수준으로 조절하였고 도막 두께의 측정은 전자 도막 두께 측정기 (Elcometer 456, Elcometer instruments Ltd.)로 측정하였다.

3.2.3 Salt spray 실험 방법

ASTM B-117에 따라 Salt spray 실험을 실시하였다.
경화제 타입별 및 주제·경화제 혼합 당량비별로 도장된 총 12종류의 시편을 ASTM D 1654의 Method 2(Scraping)에 따라 X자 형태로 Scribed areas 를 만들어 5 wt%의 NaCl 수용액이 35℃로 분사되는 Salt Spray 시험 장치에 넣어 20일간 폭로시켜 각각의 시편의 발청 정도와 Blistering 발생 정도를 ASTM D 1654 와 D 714, D 610 으로 분류하여 평가하였다.

3.2.4 전자 현미경 실험 방법

Salt spray 시험 후 시편에 발생된 녹과 Blister의 발생 정도를 육안으로 비교 평가하기가 어렵기 때문에 전자 현미경 (VIDEO MICROSCOPE SYSTEM SV-35 , SOME TECH)으로 600 배 확대하여 도막 외관을 비교 관찰하였다.

3.2.5 교류 임피던스 실험 방법

임피던스 측정을 위해 Table. 8, 9, 10에서 나열한 12종의 도막 시편을 상기 설명한 ASTM B 117 방법에 의한 염수분무 시험을 실시하였다.
측정 스케줄은 2주간 염수분무 환경에 폭로시킨 후 시편을 1일 동안 건조시킨 다음 측정하는 것으로 총 4번에 걸쳐서 측정하였다.
임피던스 측정은 2 전극 방식으로 측정하였으며 전해질 용액은 ASTM

D 1141에 따른 인공해수를 사용하였다.

주파수의 범위는 100KHz에서 10mHz까지로 설정하여 측정하였으며 인가 교류 전압은 50mV, 측정 점은 decade 당 5로 하였다.

측정 장비는 electrochemical impedance spectroscopy FRA 1260, Dielectric interface 1296 (Solatron사, England)를 사용하였다.

임피던스는 시간에 따른 저주파수에서의 임피던스 절대치 |Z| 의 값과 위상차 Θ 를 표시하는 Bode plot 으로 나타내었다.

3.2.6 수분 흡수율 분석 방법

수분 흡수율의 분석은 염수분무 실험을 통한 도막의 임피던스 측정 값에 기초하여 C_t(특정시간대의 도막 정전용량 값), C_0(초기 도막의 정전용량 값)을 구하였고 다음의 Brasher and Kinsbury 식에 의해서 물 흡수 정도를 계산하여 비교 분석 하였다.

$$\Phi = \log(C_t / C_o) / \log 80 \qquad (3)$$

(ϕ는 도막 내 물의 부피 분율을 나타내고 log 80은 20℃에서의 물의 침투율을 말한다.)

3.2.7 부착성 실험 방법

염수 분무 실험, 임피던스 측정 및 수분 흡수율 분석을 통해 방청성이 가장 우수한 도막을 선정하여 경화제 타입별로 도막의 부착성을 평가해 보았다. 부착성 평가를 위해 Shot blasting 처리한 시편에 도장된 도막을 ASTM D 4541에 따라 테스트를 실시하였으며 실험에 사용된 장비는 Fig. 8에서 보듯 .Elcometer 110 patti(Elcometer사)의 기기를 사용하였다. 부착성 실험 방법은 다음과 같다.

1) 도장된 시편도막의 평평한 부위를 찾아 오염물질을 완전히 제거하고 깨끗한 상태로 유지 시킨다.
2) 지정된 에폭시 접착제(Aradite)의 주제.경화제를 충분히 혼합한 후 Pull stub에 접착제를 바르고 시편도막에 부착을 시킨다.
3) 정해진 면적에서의 부착성을 확인하기 위해서 Pull stub의 주변에 묻어있는 접착제는 마스킹하여 완전히 제거한다.
4) 접착제를 상온에서 1주일 간 경화시킨 다음 Bearing Plate를 설치한다.
5) 초기 가스의 주입은 1/4정도로 하고 측정값을 초기화 한다.
6) 작동버튼을 누르면서 서서히 가스를 주입하고 Pull stub와 도막이 박리되는 시점의 값을 측정한다.

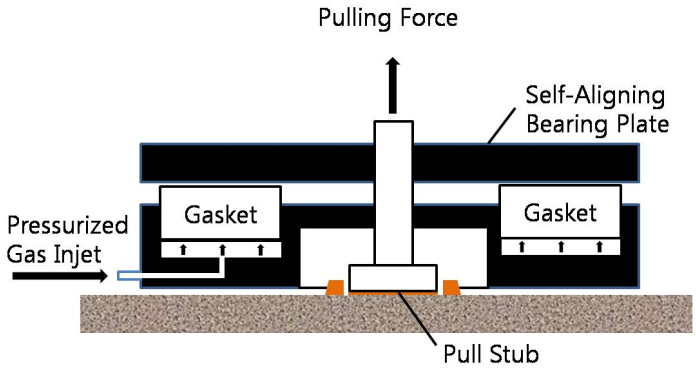


Fig. 8. Schematic of Type IV Self-Alignment Adhesion Tester.

3.2.8 내충격성 실험 방법

선정된 시편의 경화제 타입별 내충격성을 측정하기 위해 Dupont impact resistance test 기를 사용하여 측정하였다.

시험에 사용된 도막 시편은 건조도막두께를 50μm 수준으로 조절하여 상온에서 2주일간 건조시켰다.

시편에 충격을 가하게 되는 막대의 크기는 1/2인치를 사용하였고 추의 무게는 1000g부터 1800g까지를 측정하였다. 또한 추를 떨어뜨리는 높이는 200 - 500mm 의 범위로 50mm 간격으로 측정하였으며, 도막의 균열이나 박리가 일어나는 시점을 파악하여 도막이상이 없는 단계의 수치로 내충격성을 평가하였다.

3.2.9 도막 경도 실험 방법

선정된 시편의 도막경도를 측정하기 위해 ASTM D 3363-74 방법으로 연필 경도를 측정하였다.

긁기 각도는 45°, 가압하중은 500g 이다. 연필은 MITSUBISHI-UNI사의 5B - 9H(16종류)를 사용하였다. 연필이 그어지는 속도는 초당 1mm 이며, 그어진 길이는 40 mm 이고, 5회 반복하여 도막손상이 3회 이상일 때 연필경도 값으로 정하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

4. 연구 결과 및 고찰

4.1 Salt spray 실험 결과 및 고찰

Salt spray 시험 결과는 Table. 11에 나타내었다.

Table 11. Test Result of Salt spray test.

(*1: ASTM D1654, *2: ASTM D610, *3: ASTM D714)

Type \ Epoxy : C/A-Eq.W		1.16 : 1	1 : 1	0.8 : 1
DEAPA	Panel No.	B2-2	B12-2	B18
	X-cut *1 (Rust length)	12mm	12mm	12mm
	Rust Grade *2	4-P, 10%	4-P, <10%	4-S, 10%
	Blister size *3	No.4 Medium	No.8 Medium	No.9 Dense
IPDA	Panel No.	C4	C12	C15-1
	X-cut (Rust length)	10mm	7mm	10mm
	Rust Grade	-	-	-
	Blister size	No.6 Medium	No.6 Few	No.4 Medium
MXDA	Panel No.	D4	D7	D17
	X-cut (Rust length)	6mm	6mm	7mm
	Rust Grade	-	-	-
	Blister size	No.8 Few	No.6 Medium dense	No.6 Medium dense
TMD	Panel No.	E1	E8	E15
	X-cut (Rust length)	7mm	7mm	10mm
	Rust Grade	-	-	-
	Blister size	No.6 Medium	No.4 dense	No.6 Medium dense

4종류의 경화제 타입별로 염수분무 시험을 통한 방청성을 비교한 결과 DEAPA를 사용한 도료에서는 혼합 당량비가 1.16 : 1일 때 가장 양호한 결과를 가져 왔다. 도막을 X-cut 한 부위에서는 녹의 침투길이가 12mm로 다른 경화제에 비해 가장 많이 침투 하였으며 도막 상부의 녹발생정도는 Pinpoint 형태의 녹이 시편의 10% 정도가 발생하였다. Blister 발생정도는 No. 4 size로 발생 빈도수가 Medium 수준이었다.

반면에 혼합 당량비가 0.8 : 1의 경우 도막의 특성이 가장 저하되었는데 도막을 X-cut 한 부위에서는 녹의 침투길이가 12mm로 동일 수준이었지만 도막 상부의 녹 발생정도는 Spot 형태의 녹이 시편의 10% 정도가 발생한 것을 볼수 있었다. Blister 발생정도는 No. 9 size로 상대적으로 크며 발생 빈도수가 dense 수준이었다.

IPDA를 사용한 도료에서는 혼합 당량비가 1 : 1 일 때 가장 양호한 결과를 가져 왔다. 도막을 X-cut 한 부위에서 녹의 침투 길이는 7mm로 측정되었고 시편의 상부에는 녹이 발생하지 않았다. Blister의 발생정도는 No.6 size로 발생빈도가 적은 것을 알 수 있었다.

반면에 혼합 당량비가 1.16 : 1의 경우 도막의 특성이 가장 저하되었는데 도막을 X-cut 한 부위에서는 녹의 침투길이가 10mm 정도로 측정되었고 도막의 상부부위에 녹은 발생하지 않았다. Blister의 발생정도는 No.6 size로 발생빈도가 Medium 수준인 것을 알수 있었다.

MXDA를 사용한 도료에서는 혼합 당량비가 1.16 : 1 일 때 가장 양호한 결과를 가져 왔다. 도막을 X-cut 한 부위에서 녹의 침투 길이는 6mm로 4가지 경화제 타입중에 가장 양호하였다. 염수분무 기간 동안에 도막 상부에는 녹이 발생하지 않았으며 Blister의 발생정도는 No.8 size로 컸지만 발생 빈도가 적은 것을 알수 있었다.

혼합 당량비가 0.8 : 1 일 때 도막의 특성이 가장 저하되었는데 도막을

X-cut 한 부위에서는 녹의 침투길이가 7mm로 측정되었고 도막 상부에는 녹이 발생하지 않았다. Blister의 발생정도는 No. 6 size로 발생 빈도가 Medium dense 수준으로 측정되었다.

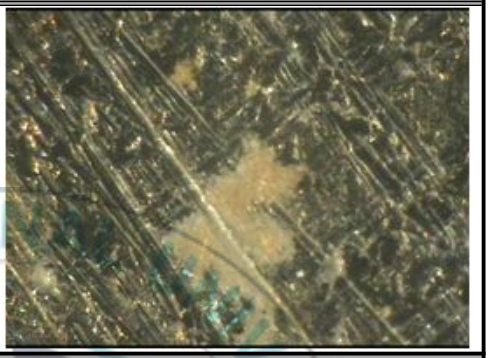
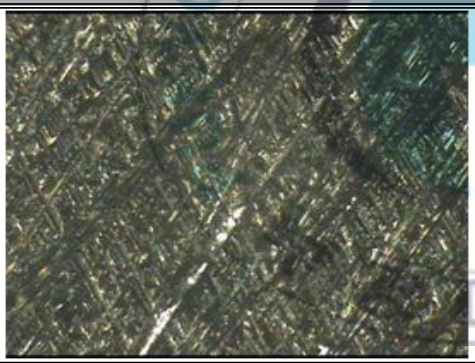
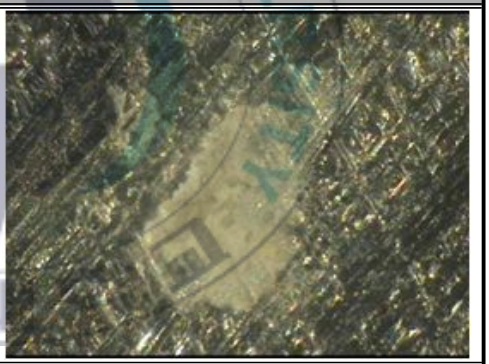
TMD를 사용한 도료에서는 혼합 당량비가 1.16 : 1 일 때 가장 양호한 결과를 가져 왔다. 도막을 X-cut 한 부위에서는 녹의 침투 길이가 7mm로 측정되었고 도막 상부에 녹은 발생되지 않았다. Blister의 발생정도는 No. 6 size로 발생빈도가 Medium 수준으로 측정되었다.

혼합 당량비가 0.8 : 1 일 때 도막특성이 가장 저하되었는데 X-cut 부위의 녹 침투 길이는 10mm로 측정되었고 도막 상부에 녹은 발생되지 않았다. Blister의 발생정도는 No. 6 size로 발생빈도가 Medium dense 수준으로 평가되었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

4.2 전자 현미경 실험 결과 및 고찰

Table 12. The Microscope photograph of different types of test panel.

DEAPA (1.16 : 1)	IPDA (1 : 1)
	
MXDA (1.16 : 1)	TMD (1.16 : 1)
	
VIDEO MICROSCOPE SYSTEM SV-35 (SOME TECH) 배율 : X600	

12종의 도막 시편을 염수분무 시험한 후 도막 방청성이 가장 우수한 당량비의 시편을 경화제 별로 선정하여 표면 특성을 관찰하였다.

DEAPA를 사용한 도막의 경우 녹 발생 정도가 심한 것을 알수 있다. IPDA 와 TMD를 사용한 도막의 경우는 Blister가 발생한 것을 비교해

볼때 TMD를 사용한 도막 시편의 Blister size가 더 큰 것을 알수 있으며. MXDA는 상대적으로 도막내 Blister의 정도가 덜 한 것을 알수 있다.

4.3 교류 임피던스 실험 결과 및 고찰

1) 경화제 당량비별 비교

경화제 타입별로 주제·경화제 혼합비를 변화시켰을 때의 시간에 따른 임피던스 측정값을 Fig. 9, 10, 11, 12에 표시하였다.

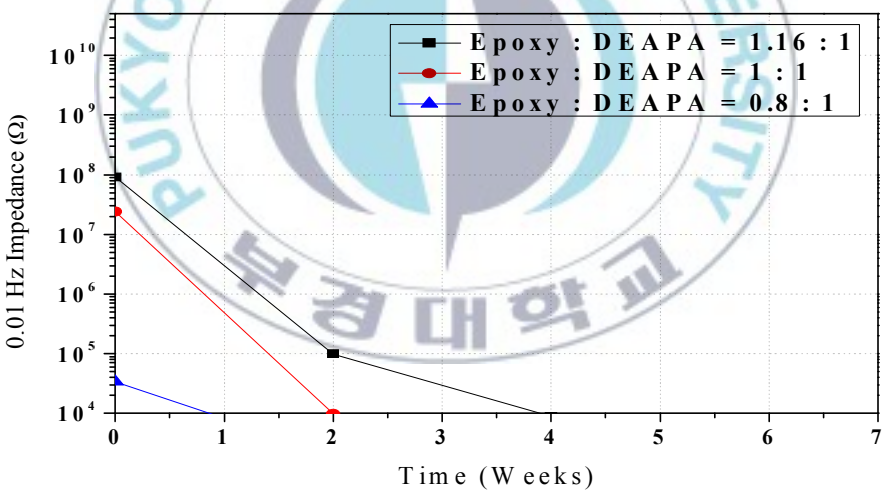


Fig. 9. The impedance test result of DEAPA by types of Eq. W.

DEAPA를 사용한 도막의 경우 주제·경화제 혼합 당량비가 1.16 : 1 일때 도막 임피던스 값이 상대적으로 가장 높은 것으로 측정 되었다. 하지만 다른 타입의 경화제를 사용했을 때 보다는 초기 임피던스 값이

낮으며 염수 분무를 2주 폭로 했을 때부터 도막의 녹이 발생하기 시작했다.

당량비가 0.8 : 1 일 때의 경우 초기도막은 이미 임피던스 값이 매우 낮은 것을 알 수 있으며 초기 염수 분무 기간 동안 가장 빨리 녹이 발생하였다.

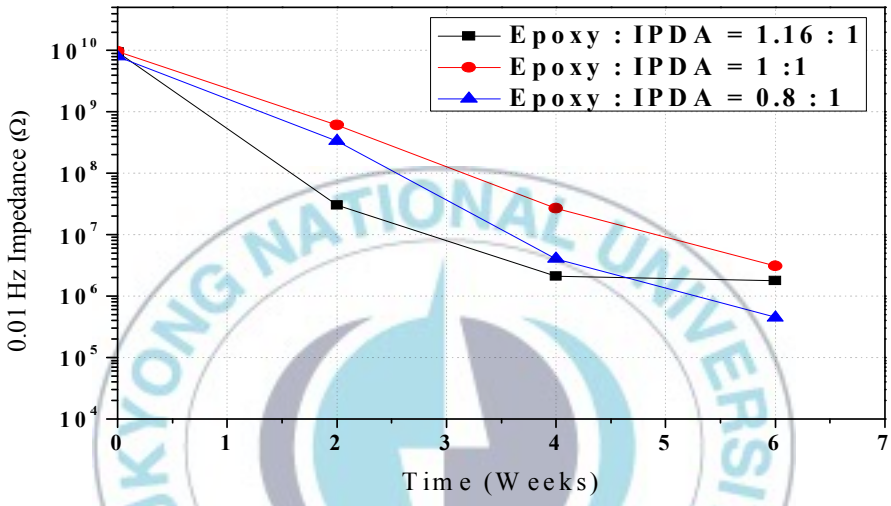


Fig. 10. The impedance test result of IPDA by types of Eq. W.

IPDA를 사용한 도막 시편의 경우 혼합 당량비가 1:1일 때 가장 높은 초기 임피던스 값과 시간이 경과하면서 변화되는 임피던스의 변화폭이 가장 적은 것으로 측정되었고 당량비 대비 방청성이 우수한 것으로 평가되었다. 반면, 혼합 당량비가 1.16 : 1 일 때는 0.8 : 1일 때 보다 임피던스 변화 폭이 더 큰 것으로 측정되어 방청성이 나쁜 것으로 평가되었다.

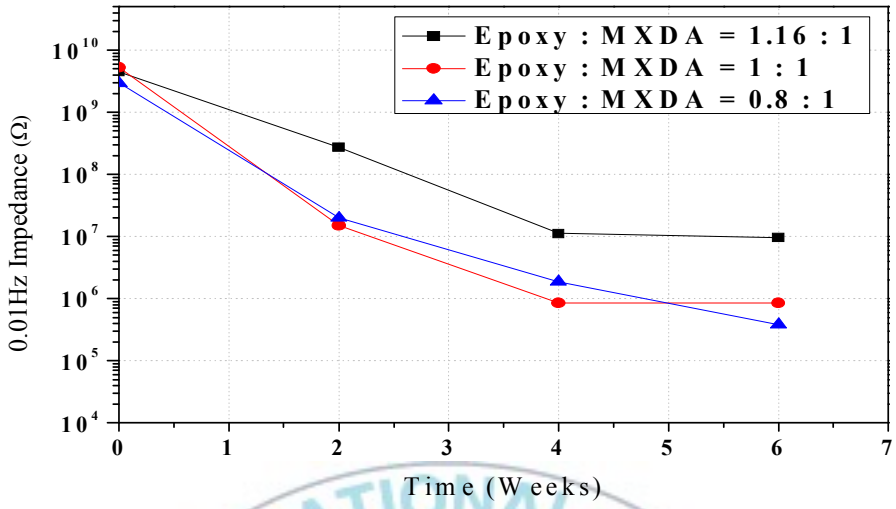


Fig. 11. The impedance test result of MXDA by types of Eq. W.

MXDA를 사용한 도막 시편의 경우 혼합 당량비가 1.16 : 1 일 때 임피던스 변화 폭이 가장 적었다. 반면에 혼합 당량비가 1 : 1 과 0.8 : 1 일 때는 임피던스 변화 폭이 상대적으로 크며 2가지 타입의 상대적 차이는 크지 않음을 알 수 있다.

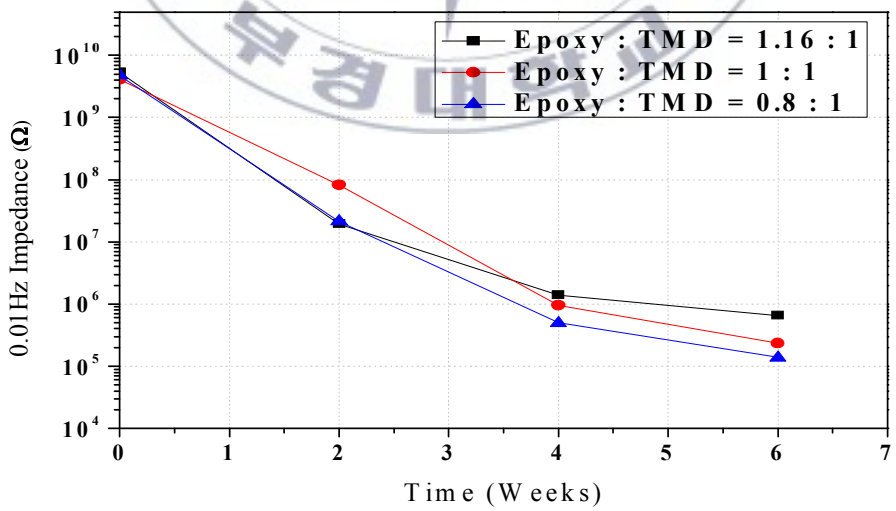


Fig. 12. The impedance test result of TMD by types of Eq. W.

TMD를 사용한 도막 시편의 경우 혼합 당량비가 1.16 : 1일 때 가장 양호한 결과를 가져왔다. 이는 초기 임피던스 변화 폭이 큰 것을 볼수 있지만 후기에서 다른 당량비의 도막 시편보다 임피던스 변화 폭이 덜한 것으로 평가 할 수 있다. 반면 혼합 당량비가 1 : 1 일 때는 당량비의 변화 폭이 초기에는 적으나 후기로 가면서 변화 폭이 커지는 것을 알 수 있었다.

상기 테스트에서 방청성이 가장 우수한 것으로 평가된 경화제별 혼합 당량비를 선정하고 임피던스 변화 폭을 Bode plot으로 표시하여 평가 하였다.

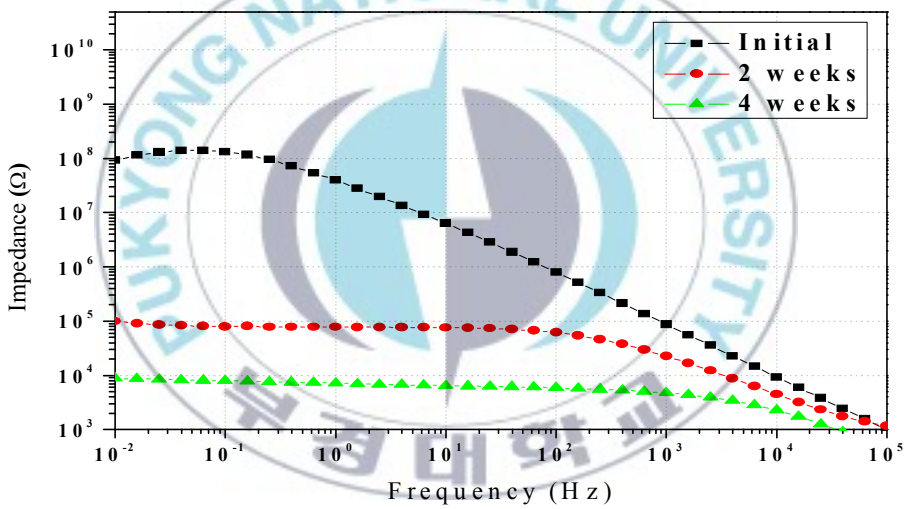


Fig. 13. The impedance test result of DEAPA.
(Equivalent ratio - Epoxy : Amine = 1.16 : 1)

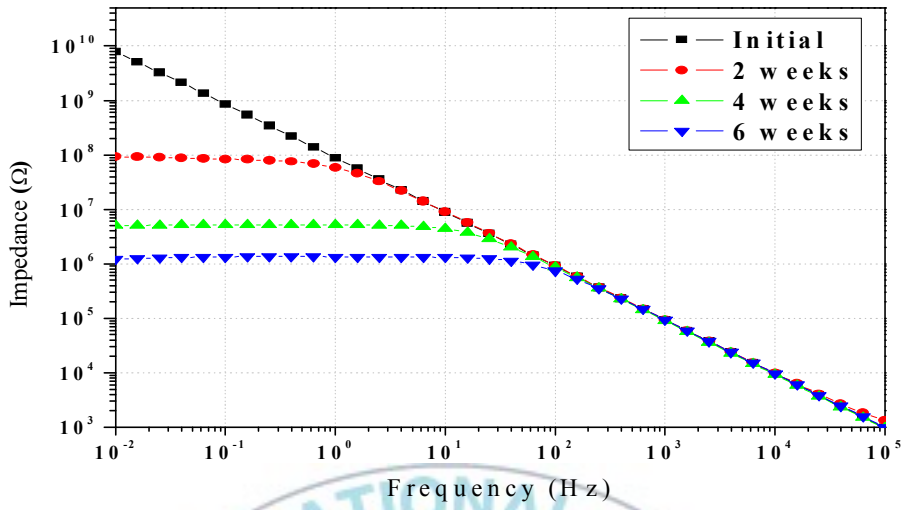


Fig. 14. The impedance test result of IPDA.

(Equivalent ratio - Epoxy : Amine = 1 : 1)

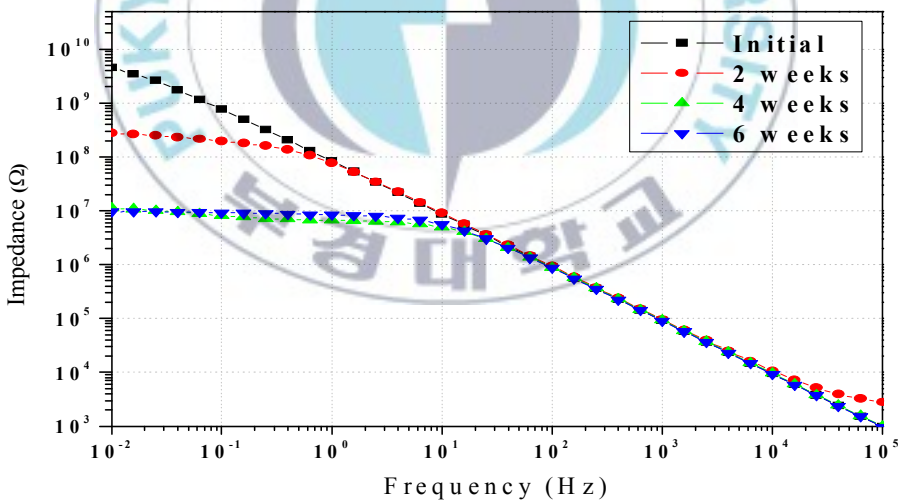


Fig. 15. The impedance test result of MXDA.

(Equivalent ratio - Epoxy : Amine = 1.16 : 1)

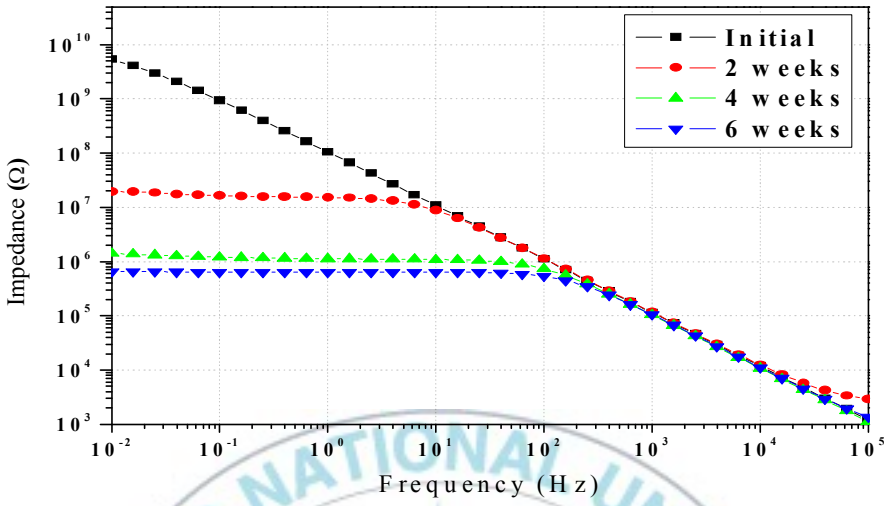


Fig. 16. The impedance test result of TMD.
(Equivalent ratio - Epoxy : Amine = 1.16 : 1)

선정된 시편을 경화제 타입에 따라서 임피던스 변화 폭을 비교한 결과 MXDA를 사용하고 혼합 당량비가 1.16 : 1인 도막 시편이 임피던스 변화 폭이 가장 적은 것으로 평가 되었다. 다음으로 IPDA, TMD, DEAPA 시편이 변화폭이 적은 순으로 평가 되었고 특히, DEAPA를 사용한 도막 시편은 가장 나쁜 결과를 가져왔는데 염수 분무 폭로를 2주동안 시켰을 때 부터 녹이 발생하기 시작하였다.

경화제 타입에 따른 임피던스 변화 폭을 좀더 쉽게 살펴보기 위해서 시간에 따른 경화제의 임피던스 변화 추이를 Fig.17 에 나타내었다.

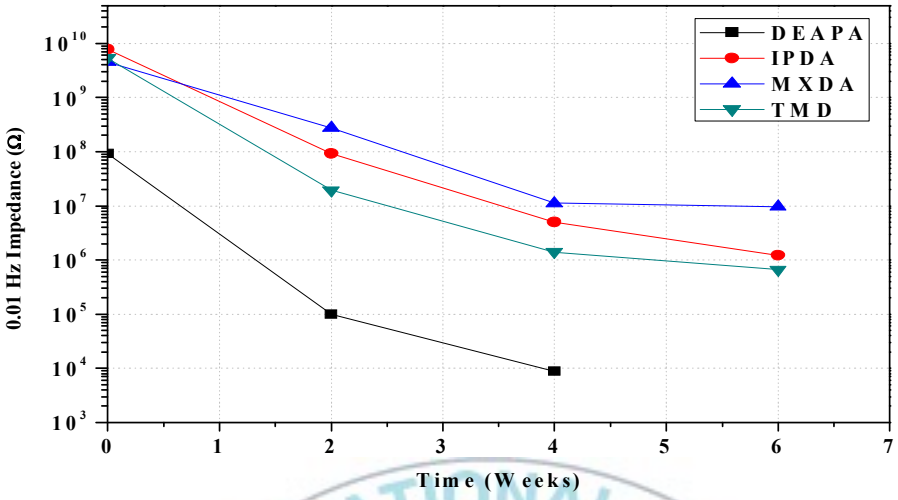


Fig. 17. The comparison of each amine types through the time-lag.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

4.4 수분 흡수율 분석 결과 및 고찰

임피던스 측정값을 기초하여 초기 정전용량(100000Hz일 때) 값과 10000Hz 일 때의 정전용량 값을 이용하여 Brasher and Kinsbury 식으로 수분 흡수율을 분석 하였고 이를 Fig. 18 에서 상기 선정된 당량비의 경화제 별 시편 도막의 시간에 따른 흡수 정도를 나타내었다.

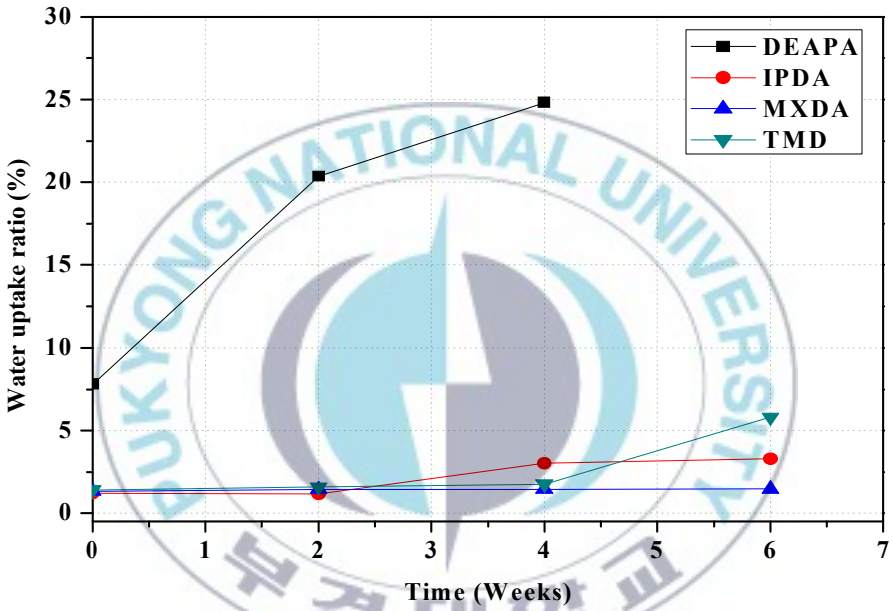


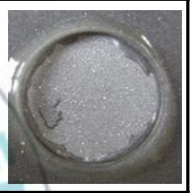
Fig. 18. Water uptake ratio by Amine types.

DEAPA를 사용하고 혼합 당량비가 1.16 : 1일 도막 시편이 수분 흡수율이 가장 높은 것을 알 수 있으며, 2주 만에 흡수율이 20%에 이르는 것을 볼수 있다. 반면, 가장 양호한 시편은 MXDA를 사용한 도막이었으며 IPDA와 TMD는 거의 유사한 거동을 보인다.

4.5 부착성 실험 결과 및 고찰

ASTM D 4541에 따른 부착성 테스트 실시한 결과를 Table. 13과 Fig. 19에 나타내었다.

Table 13. The photograph of Adhesion tested panel.

	DEAPA	IPDA	MXDA	TMD
Mixed Ratio (Epoxy:CA)	1.16 : 1	1 : 1	1.16 : 1	1.16 : 1
Drying Condition 25℃X 14 days DFT 90-100㎛				

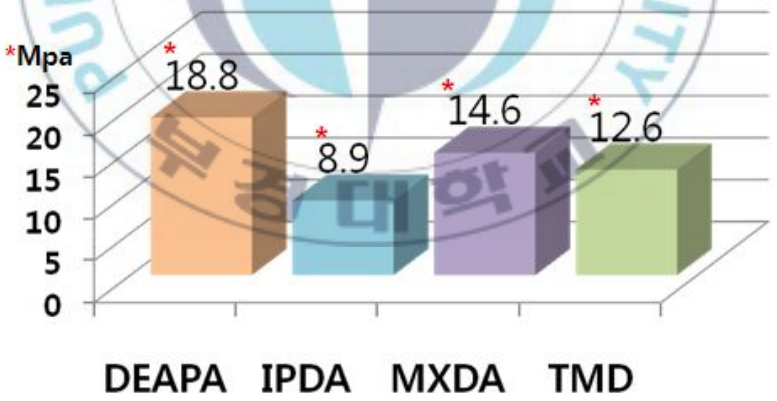


Fig. 19. The chart of Adhesion test result by Amine types.

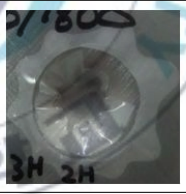
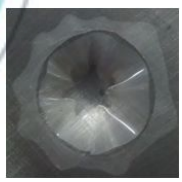
부착성 시험 결과 DEAPA를 사용한 도막시편이 18.8 Mpa 로 가장 우수

하게 평가되었으며, 다음으로 MXDA, TMD, IPDA 순으로 부착성이 평가되었다.

4.6 내충격성 실험 결과 및 고찰

내충격성 실험 결과를 Table. 14, Fig. 19에 나타내었다. Table. 14 에서는 도막이 박리되고 균열이 발생하는 시점의 수치를 표시하였고 Fig. 19에서는 도막이 내충격성을 가지는 시점의 수치를 표시하였다.

Table 14. The photograph of impact resistance tested panel.

	DEAPA	IPDA	MXDA	TMD
Mixed Ratio (Epoxy:CA)	1.16 : 1	1 : 1	1.16 : 1	1.16 : 1
Drying Condition 25℃X 14 days DFT 50μm				
Value (1/2″ × 1800g)	450mm	250mm	350mm	350mm

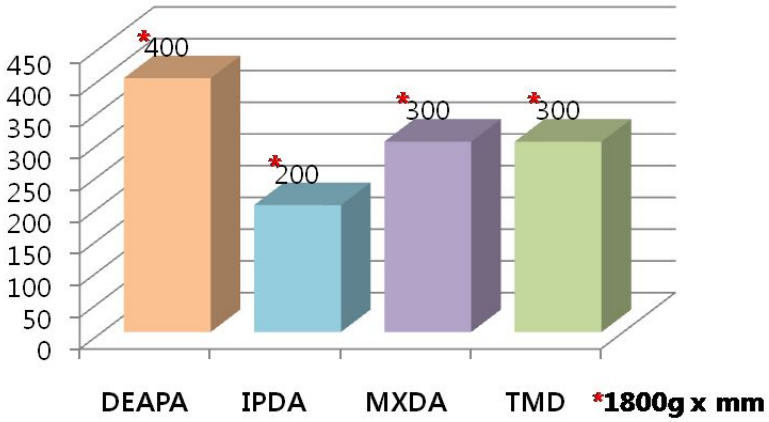


Fig. 20. The chart of impact resistance test result by Amine types.

시험 결과 DEAPA를 사용한 도막 시편이 1/2인치 × 400mm × 1800g의 가장 양호한 결과를 가져 왔다. 그 다음으로 MXDA, TMD 시편은 동일한 결과를 가지며 내충격성이 가장 나쁜 도막은 IPDA로 평가되었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

4.7 도막 경도 실험 결과 및 고찰

도막 경도를 연필 경도 측정법으로 측정하였다. 측정 결과를 Tabl. 15에 나타내었다.

Table 15. The hardness test result of test panel by amine types.

Type	DEAPA (1.16:1)	IPDA (1:1)	MXDA (1.16:1)	TMD (1.16:1)
Panel No.	B1-3	C11-3	D1-3	E1-3
DFT(㎛)	52-58	53-57	45-52	45-59
Pencil Hardness	HB	HB	H	H

실험 결과 TMD를 사용한 도막 시편이 경도가 H로 가장 양호한 실험 결과를 가져 왔다. 그 다음으로 MXDA, IPDA, DEAPA 순으로 평가되었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

5. 총괄 결론

5.1 DEAPA의 평가

DEAPA는 염수분무 테스트, 임피던스 테스트에서 방청성 결과가 다른 amine 경화제에 비해 열등한 것으로 평가되었다. 이는 경화시에 낮은 가교밀도를 가지기 때문으로 판단되며 DEAPA의 분자구조 내에 반응에 참여하는 활성수소가 2개이기 때문에 상대적으로 Diamine계의 다른 경화제에 비해 적은 양이 존재한다는 것을 알수 있다. 따라서, 에폭시 수지와 반응하여 경화 도막을 형성할 시에 사용되는 경화제의 양이 상대적으로 많아져 도막내 에폭시 수지의 분자구조보다는 선상의 DEAPA의 분자구조가 차지하는 부피가 크기 때문에 낮은 가교밀도를 가지는 것으로 판단된다.

이러한 낮은 가교 밀도로 인해 도막은 유연성을 띠며 이로 인해 내충격성 실험 결과가 우수한 것을 알 수 있지만 반면에 도막 경도는 약한 것으로 평가 되었다.

한편 부착성 실험결과에서 DEAPA가 가장 우수한 것으로 평가되었는데 이는 DEAPA가 낮은 점도를 가져 표면장력이 다른 Amine 경화제에 비해 낮기 때문에 소지에 대한 Wetting 성이 우수한 특징을 가지기 때문으로 판단된다.[32]

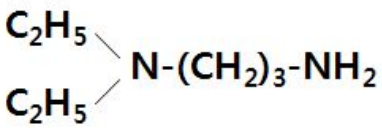


Fig. 21. The molecular Structure of DEAPA.

5.2 IPDA의 평가

IPDA는 염수분무 테스트, 임피던스 테스트에서 방청성 결과가 2번째로 우수한 것으로 평가되었다. 이는 IPDA가 가지는 지환족 고리 구조로 인해 지방족 구조보다 내수성이 우수하기 때문으로 판단된다. 하지만 Arylyl 계 MXDA 보다는 방청성이 좋지 않은 것으로 평가되는데 이는 Fig. 21에서 보듯이 IPDA의 분자구조가 일차 지방족 아민과 일차 고리형 아민을 가지고 있는 비대칭구조이기 때문에 입체장애 효과로 인해 반응성의 차이가 발생하는 것으로 판단되며, 이것은 상온에서 완전경화가 어려움을 알 수 있다.[33]

부착성 시험 결과 가장 열등한 것으로 평가되었는데 이로 인해 내충격성 특성도 열등한 것으로 평가된다.

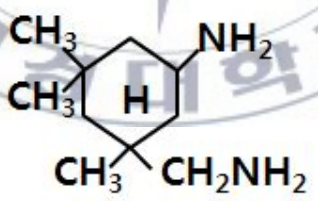


Fig. 22. The molecular structure of IPDA.

5.3 MXDA의 평가

MXDA는 염수분무 테스트, 임피던스 테스트에서 방청성 결과가 가장 우수한 것으로 평가되었다. 이는 MXDA의 분자 구조내에 방향족 고리를 가지기 때문에 내수성, 내염수분무성이 뛰어나기 때문으로 판단된다.
대칭적인 분자구조와 구조 내 methylene 그룹 때문에 이동자유성을 가져 아민의 반응성이 동일하며 저온에서 경화가 빠른 특징을 가진다.[24]

부착성과 내충격성 결과는 모두 양호한 결과를 가진다.

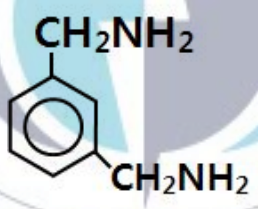


Fig. 23. The molecular structure of MXDA.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

5.4 TMD의 평가

TMD는 염수분무 테스트, 임피던스 테스트에서 방청성 결과가 DEAPA 보다 우수한 것으로 평가되었다. 이는 TMD의 분자 구조가 가지 구조를 이루고 있어 가교결합시 상대적으로 Free volume을 줄여 주기 때문에 가교 밀도가 높은 이유로 판단된다. 가교 밀도가 높기 때문에 도막 경도 측정에서 가장 우수한 결과를 가져온 것으로 판단되며 가지 구조 때문에 지방족 아민 보다는 반응성이 느려 가사시간을 늘려주는 특징을 가진다.[24]

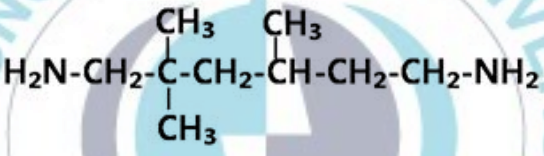


Fig. 24. The molecular structure of TMD.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

5.5 결론

유기 용제 배출 제한 조치가 산업 전반에 걸쳐 시행되고 있으며 선박·중방식 도료 시장에서도 이러한 움직임이 이루어지고 있다. 새로운 환경 규제 규정에 부합하기 위해서는 도료의 하이솔리드화가 새로운 대안으로 선택되고 있다. 특히, 선박·중방식 도료 시장에서 주로 사용하는 하이솔리드 에폭시 수지 도료의 경우 경화제 종류와 주제·경화제의 혼합 당량비의 선택에 따라 다양한 도막 특성을 가져올 수 있으므로 경화제와 혼합 당량비 선택이 매우 중요하다는 것을 본 실험을 통해 알 수 있었다.

본 연구에서는 에폭시 하이솔리드 도료에 있어서 우수한 물리적 특성을 얻을 수 있는 경화제의 종류와 주제·경화제의 혼합 당량비를 평가하여 다음과 같은 결론을 도출 하였다.

1) 아민 별 내염수분무성 비교 시험 결과 MXDA(meta-xylenediamine)을 사용하는 것이 가장 우수한 방청성 결과를 가져왔다. 이는 MXDA의 분자 구조 내에 방향족 고리가 존재하여 내염수분무성, 내수성이 뛰어나기 때문으로 판단된다.

2) 당량비 별 내 염수분무성 비교 시험 결과 DEAPA, MXDA, TMD는 주제·경화제 혼합 당량비가 1.16 : 1일 때 가장 우수한 방청성 결과를 가져 왔다. 이는 에폭시 당량에 대하여 상대적으로 아민의 당량이 적기 때문에 도막 내 미반응 아민(내수성을 저하시킴)의 영향이 적기 때문으로 판단된다.

3) 각각의 경화제 별 주제·경화제 혼합당량비가 0.8 : 1 일 때에 가장 좋지 않은 결과를 가져 왔다. 이는 도막내에 미반응 아민이 존재하여 내 염수 분무성에 좋지 않은 결과를 가져온 것으로 판단 된다.

4) IPDA의 경우 다른 아민경화제와는 달리 주제·경화제의 혼합 당량비가 1:1 일 때 가장 우수한 방청성 결과를 가져 왔다. 이는 IPDA의 비대칭적 분자구조로 인한 입체장애 효과가 발생하여 상온에서의 반응성이 낮기 때문으로 판단된다.

5) 아민 경화제 별 부착성 비교 시험 결과 표면장력이 낮은 DEAPA를 사용하는 것이 가장 우수한 부착성 결과를 가져왔다.

6) 아민 경화제 별 내 충격성 비교 시험 결과 낮은 가교 밀도를 가지는 선상구조를 가지는 DEAPA를 사용하는 것이 가장 우수한 내충격성 결과를 가져왔다.

7) 아민 경화제 별 도막 경도 비교 시험 결과 가지 구조를 가지는 TMD를 사용하는 것이 가장 우수한 도막 경도 결과를 가져 왔다.

8) 도막의 방청성과 동시에 부착성을 향상시키기 위해서는 MXDA와 DEAPA를 혼합 하는 것이 고려된다. 하지만 DEAPA를 과량 투입하는 것은 낮은 가교 밀도를 가지기 때문에 방청성을 저하시키는 요인이 될 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

(1) Generic Coating Types - Linda S. Salem. P. 48

(2) Low Molecular Weight Acrylic Resins for High Solids Automotive Topcoats. . R. Buter, J. Coat. Technol., P 37-41 (1987)

(3) A New Resin System for Super High Solids Coating. H. Tanabe and H. Ohsugi, P 197-103. Prog. in Org. Coat., 32, 197-103 (1997)

(4) BASF Handbook on Basics of Coating Technology. P 647
Prof Dr. Arthure Goldschmidt/ Dr. Hans-Joachim Streitberger.

(5) Paints, Coatings and Solvents. D. Stoye and W. Freitag, 2nd ed P. 105-109, Wily-VCH, New york (1998).

(6) Organic Coatings : Science and Technology. Z. W. Wicks, Jr., F. N. Jones, and S. P. Pappas, 2nd ed., P. 453-466, John Wiley & Sons, Inc., New York (1999)

(7) Development of Tar Epoxy Resin Coating Material Excluding Specific Substances,. T. Nakajima, M. Ishidam K. Fujino, and K. Kobayashi, Bosei Kanri, 47(10) P. 365-369 (2003)

(8) Autodeposition Epoxy Resin Coatings on Metal substrate and Process Therefor. R.K Agarwal, B. D. Bammel, W.E. Fristad, G.W. Rossier, E.T. Siebert, and Z. Yang, PCT Int. Appl., 071337A1 (2000)

(9) Modern Polymer Technology & Applications Vol.4 NIIR BOARD P. 394 (2004)

(10) Coatings Technology Handbook. Jack Hickey. P.103-104 (2006)

(11) Epoxy Adhesive Formulations. Edward M. Petrie P. 60-61 (2006)

(12) Epoxy Adhesive Formulations. Petrie. P.36 (2006)

(13) 비스페놀계 에폭시 수지의 열경화 과정에 따른 경화속도 및 특성 연구. 김영철, (1990)

(14) Epoxy resins Chemistry and Technology. Y.Tanaka, and T.F Mika. Chap.3 P.135 (1973)

(15) 新エポキシ樹脂. 垣内弘 P.105 (1985)

(16) Polym. Sci., A-1, 5, 1609. T.F.Saunders M.F.Levy, and J.F. Serino. (1967)

(17) ibid., A-2, 8, 417. J.P Bell (1970)

(18) Polym Sci., 28, 1011. A.Gupta, D.Cizmecioglu, R.Coulter, R,H. Liang, A. Yavrouian. F.D. Tray, and J. Moacanin, J. Appl (1983)

(19) Polymer, 2, 95 I.T.Smith. (1961)

(20) Ind. Eng. Chem L.Schechter, J. Wynstra, and R.P Kurkjy P.48-94 (1956)

(21) Modern Polymer Technology & Applications. Vol 2. NIIR BOARD P. 154 (2004)

(22) Handbook of Epoxy resins. Chap. 5, p.32 H.Lee, and K. Neville. Mcgraw-Hill, New york, (1967)

(23) Organic Polymer Chemistry. Chap. 16. K,J. Saunders. Chapman and Hall, London. (1973)

(24) Protective coatings. Clive H. Hare P, 187-235 (1994)

(25) Polym, Sci. 44, 155. R.F.Fisher. (1960)

(26) Ind. Eng. Chem., 48, 86. L.Schechter, and J.Wynstra, (1956)

(27) Handbook of Epoxy resins. Chap. 2. H.Lee, and K. Neville. Mcgraw-Hill. New york. (1967)

(28) 에폭시 수지 도막의 복합노화에 따른 임피던스 특성 및 수명예측 가능성. 양진혁 (2006)

(29) 전기화학적 방법을 이용한 중방식 도막의 성능 비교 연구. 조국원 (2006)

(30) ICC proceeding. Linda G. S. Gray, Bernard R. Appleman. P.209-226 (2002)

(31) The determination of coating performance with impedance measurements - II. Water uptake of coatings. E.P.M. van westing, G. M. Ferrari and J.H. W. DE WIT. (1994)

(32) Epoxy Adhesive Formulations. Petrie. P.92 (2006)

(33) Cure Behavior of a DGEBF Epoxy using Asymmetric Cyclo -aliphatic Amine Curing Agent. K.H.K (2007)

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

감사의 글

부족한 사람에게 배움의 기회와 포기하지 않는 용기를 허락하게 하신 하나님께 감사와 영광을 돌립니다.

이 논문이 완성되기까지 정성을 다해 지도 편달해 주신 박진환 지도 교수님께 진심으로 감사 말씀을 드립니다. 또한 배움의 과정 중에서 많은 지도와 조언을 주신 서차수 교수님, 오대희 교수님, 문명준 교수님, 이근대 교수님께도 감사를 드리며, 실험실에서 논문 실험과 자료 정리를 위해서 수고해 주신 이상훈 씨에게도 고마움을 전합니다.

인생과 신앙에 있어서 많은 조언과 지도를 아끼지 않으신 황명석 박사님께도 감사를 드리며, 바쁜 직장생활 속에서 논문 준비 기간 동안 많은 관심과 시간 배려를 허락하신 주영산업 연구소 김승호 이사님, 허갑산 부장님, 강종건 팀장님, 남영우 대리님, 조상우, 김광회, 이순동씨에게도 감사의 말을 전합니다.

끝으로 수학 기간 동안 끊임없는 기도와 사랑으로 이끌어 주신 어머님, 할머님, 동생 선영이, 전도사님에게도 감사의 말을 전하며 인생의 롤모델이자 학문적 조언자이며 선배님이신 아버지에게 감사의 말씀을 전합니다.

2009년 1월

성 준 학